ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

112. BAND

MIT 31 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1938

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Atanasiu, J. A., Die potentiometrische Bestimmung des Cers als Oxalat 15

Atanasiu, J. A., Die potentiometrische Bestimmung von Lanthan und Thorium als Oxalat 19

Atanasiu, J. A., Die potentiometrische Natriumoxalatbestimmung mit Silbernitrat 22

Bähr, G., Die Ammoniumphosphatprobe, ein nützliches Hilfsmittel in der qualitativen Analyse (mit 1 Abbildung) 169

Berg, Richard und **Fahrenkamp, E. S.,** Die analytische Auswertung von Thionalidkomplexen der Metalle Blei, Wismut und Antimon . 161

Deckert, W., Über die nephelometrische Morphinbestimmung mit Vanadinmolybdänsäure (mit 1 Abbildung) 241

Fischbeck, K. und **Eckert, E.,** Über die laufende Bestimmung kleiner Wassermengen (mit 3 Abbildungen) 305

Fischer, Walter, Analyse von Pflanzenschutzmitteln I. Dinitrokresol . 91

Gotta, A., Über die Bestimmung des Schwefels in Stählen und Eisenlegierungen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom (mit 1 Abbildung) 7

Hackl, O., Beiträge zur Manganbestimmung in Silicatgesteinen. Das Manganproblem in der Silicatgesteins-Analyse. IV. Ergänzungen, enthaltend eine neue Methode der Manganoxydation 174

Klingstedt, F. W., Die Bestimmung des Schwefelgehalts in organischen Stoffen 101

Kraus, R., Über ein neues Gasspürgerät. I. Anzeige von Schwefelwasserstoff (mit 1 Abbildung) 1

Krokowski, T., Über die Trennung des Magnesiums von Kalium und Natrium mit „Triton B“ 183

Ortner, G., Maßanalytische Bestimmung des Säuregehaltes in Lösungen des Kupfers und Eisens 96

Pearson, Th. G., Zur Fällung des Zinks als Zink-Salicylaldoxim . . . 179

Schöberl, A. und **Senf, H.,** Rasche Schwefelbestimmungen in anorganischen Substanzen (mit 1 Abbildung) 171

Schulek, E., Nachweis und Bestimmung der Chloride und Bromide der Alkali- und Erdalkalimetalle in Gegenwart von Cyaniden und Rhodaniden derselben Metalle 415

Schulek, E. und **Rózsa, P.,** Maßanalytische Bestimmung von Diäthyl- bezw. Diallylbarbitursäure (mit 1 Abbildung) 404

Schulek, E. und **Szlatinay, L.,** Über die alkalimetrische Bestimmung der Metallkomponente von Alkalisalzen und von Alkali, Halogen, Schwefel und Arsen enthaltenden organischen Verbindungen und Gemengen (mit 1 Abbildung) 336

Stoll, K., Colorimetrische Phosphatbestimmung in trüben und kieselsäurereichen Wässern 81

Seite

Szebellédy, L. und **Somogyi, Z.**, Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode. I (mit 2 Abbildungen) 313

Szebellédy, L. und **Somogyi, Z.**, Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode. II. Die Salzsäurebestimmung 323

Szebellédy, L. und **Somogyi, Z.**, Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode. III. Die Schwefelsäurebestimmung 332

Szebellédy, L. und **Somogyi, Z.**, Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode. IV. Die Rhodanbestimmung 385

Szebellédy, L. und **Somogyi, Z.**, Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode. V. Die Hydrazinbestimmung 391

Szebellédy, L. und **Somogyi, Z.**, Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode. VI. Die Natriumhydroxyd-Bestimmung 395

Szebellédy, L. und **Somogyi, Z.**, Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode. VII. Die Hydroxylamin-Bestimmung 400

Tschawdarov, D., Die elektrolytische Bestimmung des Silbers aus Cyankaliumlösung 258

Urech, P., Maßanalytische Eisenbestimmung in Aluminiumerzen und Rückständen der Tonerdefabrikation mit Titantrichlorid . . . 25

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. R. Fresenius. O. Fuchs. A. Gehring. P. Haas. H. Hölemann. R. Klockmann. A. Schleicher.

Literatur (H. Biltz, W. Klemm und W. Fischer. J. A. Hedvall. A. Klemenc. S. Oehlinger) 30

Qualitative und quantitative Spektralanalyse (W. Gerlach und W. Rollwagen. K. Ruthhardt und W. Rollwagen. O. Schließmann und K. Zänker. K. Pfeilsticker. F. Eisenlohr und K. Alexi. H. Kaiser. W. Seith und A. Beerwald) 32

Colorimetrische, spektrographische und photometrische Meßmethoden (G. Bergami, E. Boeri und P. Baer. L. A. Wentman und I. I. Tschestnaja. W. V. Bhagwat. R. Juza. C. D. West. D. Rau und W. E. Roseveare. R. Sewig. R. B. Withrow, C. L. Shrewsbury und H. R. Kraybill. R. H. Müller und G. F. Kinney. F. Twyman. E. L. Armstrong und M. L. Kuder. H. Bausch. E. Ganz. J. Strong. R. M. Badger, L. G. Bonner und P. C. Cross. S. Fahrentholz. R. Servant. D. H. Follett. T. Somiya. T. Somiya und S. Shiraishi. T. Somiya und Y. Nakamura. N. A. Tananajew und A. I. Iwanowa. S. S. Cooper und T. R. Ball. G. Hesse) 104

Klassifizierung der Röntgenstrahlen-Beugungsaufnahmen zur Identifizierung krystalliner Stoffe (J. D. Hanawalt und H. W. Rinn) 109

Siedepunktsbestimmung (E. E. Hays, F. W. Hart und R. G. Gustavson. Mary L. Willard und Delcena E. Crabtree. D. Quiggle, C. O. Tongberg und M. R. Fenske. S. T. Schicktanz) 110

Qualitative Analyse (T. P. Chao. L. Lehrmann, M. Manes und J. Kramer. C. F. Miller. S. R. Cooper. E. J. Kretsch. H. A. Ljung) 111

Seite

Literatur (H. Dingler) 186

Glaselektroden (K. Schwabe. F. Müller und W. Dürichen. D. A. Mac Innes und L. G. Longsworth. A. J. Rabinowitsch und V. A. Kargin. G. Haugaard. K. Horowitz) [mit 1 Abbildung] 187

Konduktometrie (W. Grallert. H. Ulich. J. N. Brönsted und R. F. Nielsen. R. G. Newton. S. Mihaéloff) [mit 3 Abbildungen] 191

Molekulargewichtsbestimmung (A. Polson. J. B. Niederl, O. R. Trautz und A. A. Plentl. T. Smedslund. F. Giral) . . 194

Temperaturmessung (W. Grundmann. B. E. Christensen und Anne E. King. L. Scheepers. C. D. Niven. H. Pfriem. A. W. Chapman. M. Pirani und R. Rompe. H. Eichler. F. T. Barr und R. F. Berger. G. Rudenko und A. Malnew. A. R. Pearson und B. Pleasance. H. B. Sreerangachar und M. Sreenivasaya. R. W. Keith. E. L. Lederer. A. N. Kresstownikow und G. A. Karetnikow) [mit 1 Abbildung] 195

Titriergefäß (H. A. Freye) 201

Büretten (E. Bayer. L. S. Keyser. A. L. Curtis) [mit 1 Abbildung] 202

Literatur (A. Mittasch. C. Ungewitter. E. Pietsch) . . . 265

Elektrolyse, Polarographie (J. Monche. S. J. Rubaschkin und S. M. Gutman. S. L. Yovanovitch. W. L. Miller. B. L. Clarke, L. A. Wooten und C. Luke. A. Winkel und G. Proske) 266

Konduktometrische Verfahren für die Bestimmung kleiner Mengen (H. Immig und G. Jander. G. Jander und H. Immig) . . 271

Internationale Tabelle der stabilen Isotope für 1937 [Atomkommission (F. W. Aston, N. Bohr, O. Hahn, W. D. Harkins und G. Urbain)] 342

Atomgewichte [Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie (G. P. Baxter, O. Hönigschmid und P. Lebeau). F. W. Aston. K. T. Bainbridge und E. B. Jordan. G. P. Baxter und A. H. Hale. A. F. Scott und F. H. Hurley. O. Hönigschmid und G. Wittmann. O. Hönigschmid und F. Wittner. O. Hönigschmid und W. Menn. A. O. Nier. E. Moles und Frl. T. Toral. W. Cawood und H. S. Patterson. J. I. Hoffman und G. E. F. Lundell. J. H. Křepelka und M. Kočnar. E. Moles. G. P. Baxter und F. D. Tuemmler. G. P. Baxter, J. H. Faull und F. D. Tuemmler] 342

Vakuumtechnik und Druckmessung (G. Mönch. S. G. Gerassimow und S. A. Tschudow. H. Seemann. H. Klumb und Th. Haase. H. W. Smith. E. Schmidt. O. Beeck. E. Cohen und A. K. W. A. van Lieshout. E. Röbbelen. H. Lux. L. Ramberg. T. Riches und W. B. Mann. G. Goethals. E. L. Green) [mit 2 Abbildungen] 345

Spektralanalyse (H. Lundegårdh. J. Heyes. W. H. Jansen, J. Heyes und C. Richter. G. Thanheiser und J. Heyes. W. H. Jansen und J. Heyes. W. Schuhknecht. A. Rivas) 348

Filtrieren und Zentrifugieren (D. F. Houston und Ch. P. Saylor. J. Biscoe, E. G. Pickels und R. W. G. Wyckoff. G. Ahier) 417

Extraktion (C. W. Griffin und Margaretha v. Saaf. F. C. Oppen. E. W. Blank. Ch. E. Weakley jun. R. S. Asbury) 418

Löslichkeit (A. Luszczak. M. Haissinsky) 419

Seite

Bestimmung von Kolloidstoffen in Wasser (A. W. Dumanski und A. P. Dumanskaja) 420

Dialyse (H. Lapp. F. E. Bartell. Membranfilter-Gesellschaft m. b. H. Göttingen. H. J. C. Tendeloo) [mit 1 Abbildung] 420

Mikro-Elektrolyse (Fr. Hernler und R. Pfeningberger. K. Fuchs. F. M. Perkin und W. C. Prebble. M. T. Koslowsky und A. J. Penner. S. R. Trotman. E. Covelli) 421

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Brückner. R. Fresenius. P. Haas. W. M. Hartmann. H. Hölemann. R. Klockmann.

Indium (F. M. Brewer und E. Baker. F. C. Mathers) . . . 41

Anwendung von Sulfinsäuren zur Eisenbestimmung (J. V. Dubský, E. Oravec und A. Langer. S. Krishna und H. Singh) . . 114

Bestimmung von Mangan in Manganstählen und Ferromangan (A. A. Jelissejew, P. J. Jakowlew und D. G. Ssuchow) . 114

Aluminium (S. Ishimaru. H. V. Churchill, R. W. Bridges und M. F. Lee) 114

Bestimmung von Bleisuperoxyd (J. N. Mrgudich und G. L. Clark. G. F. Smith und V. R. Sullivan) 115

Bestimmung von Aluminium in Magnesiumlegierungen (A. E. Martin) 117

Bestimmung von Eisen, Silicium und Kupfer in Reinaluminium (R. Gadeau) 118

Kupfer (S. L. Zinberg. L. M. Jolsson und A. I. Woronowa. L. M. Jolsson und P. O. Ferstater) 118

Eisen und Stähle (H. Pinsl. R. Castro und A. Portevin. T. Sômiya und Y. Nakamura) 202

Kohlensäurebestimmung in Carbonaten von Metallen, die lösliche saure Phosphate bilden (F. Vojíř) 204

Halbmikro-Stickstoffbestimmung (A. R. Ronzio) 204

Zinnbestimmung in Cassiteriten (A. Wogrinz) 205

Bestimmung von Chlorat, Nitrat und Persulfat (P. Ch. Banerjee) 205

Vanadin und Chrom (W. Ssyrokomski und W. W. Stepin. E. Carrière und H. Guiter) 205

Kohlenstoff, Kohlensäure (G. W. Rabowski und A. J. Kuprianowa. W. I. Ssokolow und J. P. Ssytnik. E. H. Ellis, D. Rapkin und N. Rudolf) 206

Literatur (H. Biltz und W. Biltz. A. Kurtenacker) 274

Gallium (S. Ato) 274

Stickstoff, Nitrite und Nitrate (K. M. Popow und J. A. Alferowa. G. V. L. N. Murty und G. Gopalarao. C. R. H. Iyer, R. Rajagopalan und V. Subrahmanyan. C. R. H. Iyer und R. Rajagopalan. Th. Arnd und H. Segeberg. A. S. Wetrow) . . 275

Kupfer (A. Brenner. R. Juza. J. G. Fife und S. Torrance. F. Alten, B. Wandrowsky und E. Knippenberg) 357

Blei (E. F. Posorski. L. A. Arutjunjan und A. Tariwerdjan. Sh. Hirano. A. W. Jewlanowa) 359

Seite

Kobalt und Nickel (J. J. Lurje und M. J. Troitzkaja. B. S. Evans. E. N. Deutschman. A. W. Wolokitin. S. Ishimaru. L. Wolkowa und J. Schmulewitsch. A. T. Ssweschnikow und J. W. Smirnowa. I. I. Pomeranz. R. D. Midson) 425

Mangan und Chrom (A. Tscharowa und J. J. Dundur. A. W. Kugel. M. K. Tschukawin) 432

Bestimmung von Wismut in Zink, Kupfer und Messing (A. W. Kugel) 433

Bestimmung des im metallischen Kupfer als Kupferoxydul vorhandenen Sauerstoffs (J. Wortmann) 433

Quecksilber (R. Lobo. N. H. Furman und H. M. State. A. Winkel, Niklas und Baum. Sh. Hirano. V. Majer) . . 436

Mikro-Mineralanalyse (N. S. Poluektoff. G. Beck. E. Dittler und R. Reißner. A. Friedrich. F. Halla und H. Novotny. L. W. Staples. K. Schoklitsch. R. Reißner) 439

Phosphate (A. Tettamanzi. N. Rubin und W. M. Mc Nabb. A. Bloom und W. M. Mc Nabb. N. H. Furman und H. M. State. H. L. Brose und E. B. Jones) 443

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

P. Haas.

Mikro-Elementaranalyse (F. C. Silbert und W. R. Kirner. A. Soltys. E. P. Kohler, J. F. Stone und R. C. Fuson. L. Krellwitz) [mit 1 Abbildung] 46

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Elisabeth Drexler. P. Haas.

Argentometrische Formaldehydbestimmung (J. A. Fialkow und S. D. Schargorodski) 50

Bestimmung von Formaldehyd (Joan H. Norris und G. Ampt) 51

Nachweis von Methylglyoxal und Ozonspaltung des Kautschuks (R. Pummerer, G. Matthäus und L. Socias-Viñals. L. Wolff. J. Meisenheimer) 51

Bestimmung von Indol in Bakterienkulturen (F. Ch. Happold und L. Hoyle) 53

Bestimmung von Piperylen (W. P. Krause, A. M. Kogan und M. A. Polijewktowa) 53

Campherbestimmung (I. M. Jesrijelew und R. A. Mogilewskaja) 53

Mikrobestimmung charakteristischer Gruppen (A. Elek und R. A. Harte. A. Friedrich und S. Rapoport) [mit 1 Abbildung] . 119

Mikrobestimmung organischer Verbindungen (M. Nicloux. L. Kline. H. H. Schrenk, S. J. Pearce und W. P. Yant) . 122

Ligninbestimmung nach der Schwefelsäuremethode (W. Ender und O. Uebel) 207

Kohlenhydrate als Fehlerquelle bei der Ligninbestimmung (S. Schmidt-Nielsen und A. Opperud. Bror Holmberg) . . 208

Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Celluloseverbindungen (W. Kumichel und C. Trogus) 209

Seite

Cellusosebestimmung (A. I. Ljutenberg und J. A. Mierer) . . 209

Bestimmung von Lignin und Cellulose in Pflanzensubstanz (W. S. Smirnow) 209

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

I. Abelin. W. Dehio. P. Haas. W. M. Hartmann. R. Klockmann. R. Strohecker.

Milch, Kondensmilch, Sahne, Käse (R. Turnau. P. Weinstein. E. B. Anderson, Z. Herschdörfer und F. K. Neave. H. D. Kay und W. R. Graham. F. W. Edwards und H. R. Nanji. L. A. Arutjunjan. A. Tapernoux. F. Guichard und N. K. Kinh. L. Jeanne Icard. K. J. Demeter und M. Löweneck. A. A. Nichols und S. J. Edwards. M. Lerche, H. J. Nieder und E. Zinn. P. F. Sharp und R. G. Hart. B. J. Holwerda. M. van der Waarden. S. Niemczycki und K. Gerhardt. J. A. R. Stoyle. A. F. Woitkewitsch. A. Chollet und A. Camus. R. Baetslé. W. Koenig. E. Pijanowski) . . . 54

Eisenbestimmung in Pflanzensubstanzen und deren Extrakten (L. G. Saywell und B. B. Cunningham) 124

Tabak und Tabakrauch (W. Preiß. M. G. Rytikow. J. E. Muñoz. J. Bodnár und vitéz L. Nagy. A. Wenusch. J. I. Kowalenko. C. Pyriki. K. Neuberg und Maria Kobel. A. Heiduschka. R. Whytlaw-Gray, W. Cawood und H. S. Patterson. H. S. Patterson und W. Cawood) [mit 2 Abbildungen] 210

Honig (R. E. Lothrop. R. H. K. Thomson) 223

Bestimmung der Asche in Rüben- und Rohzuckersäften (K. Smolenski und T. Pietrzykowski) 224

Untersuchung von Trinkwasser, Abwasser, Mineralwasser (R. Strohecker, K. Schilling und E. Budenbender. H. Liander. W. F. Langelier. A. Reuß. J. M. Sanchis. S. W. Brujewitsch und J. I. Pletnikowa. A. R. Tourky und D. K. Bangham. R. Pomeroy. D. W. Horn. E. Cherbuliez und Anna Herzenstein. T. T. Cocking. J. W. Hawley und W. Wilson. G. U. Houghton und R. G. Pelly) 278

Mikrochemie in der Nahrungsmittelchemie (F. W. Cheng und H. Wang. Martha Sobotka. V. Bermann. J. S. Ford, A. Tait, L. Fletcher, J. Speirs und W. J. Mitchell. W. A. Davis, J. G. Maltby und F. E. Salt. H. Lieb. H. Cheftel und Mlle. M.-L. Pigeaud. Hellmut Fischer) 283

Kakao und Schokolade (H. Thaler. K. Braunsdorf. J. Stanley) 360

Bier und Würze (H. Lüers. H. Siegfried. Y. Deux. F. Just. A. W. Dumanski, S. J. Charin und P. M. Malzew. C. Enders. F. M. Wieninger) 362

Bestimmung des freien Alkalis in Seifen (H. H. Uhlig und F. C. Duemmling) 363

Untersuchung verschiedener Lebensmittel (J. P. A. Tuenter. D. A. Magraw, L. E. Copeland und C. W. Sievert. L. A. Arutjunjan und M. Ch. Besmenowa. C. Griebel. J. Hladik. C. v. Schéele, G. Svensson und J. Rasmusson. O. Wolff. L. W. Jirak. H. Kluge) 447

Bestimmung von Vitamin C in Lebensmitteln (A. Scheunert, J. Reschke und Eva Kohlemann. Flora Hanning) . . 450

Seite

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. R. Fresenius. Erika Frohwein. P. Haas.

Literatur (F. Ritter) 58

Anorganische Mikrochemie. Technische Anwendungen (I. C. Schoonover. I. M. Kolthoff. K. Horovitz und J. Zimmermann. I. M. Korenman. J. Donau. A. Leroy) 59

Schmieröle (M. Damany) [mit 3 Abbildungen] 63

Analyse von Lithopone (Fr. Istace) 64

p_H-Werte als Maß der Alterung von Spezialpapieren (A. R. Matthis) 125

Stärke, Borax (Th. H. Hart. V. Konn) 125

Bestimmung des Verunreinigungsgrades von Pflanzenfasern (A. Sakostschikoff) 126

Leimprüfung (E. Sauer und E. Willach) 126

Nachweis von Wuchsstoff B (Lotte Reuter) 127

Bestimmung von Chlorophyll (T. N. Godnew und S. W. Kalischewicz) 127

Mineralöle (F. Chierer. P. H. Gill und A. H. Gill. E. Holzman und S. Suknarowski. B. M. Rybak und N. S. Makushinskaja. G. I. Tschernow und B. N. Ssobolew. R. Koetschau. E. L. Lederer) 225

Bestimmung der Säuren in Pflanzengeweben (G. W. Pucher, H. B. Vickery und A. J. Wakeman. D. D. van Slyke und W. W. Palmer. G. W. Pucher, H. B. Vickery und C. S. Leavenworth) 229

Bestimmung von Rotenon und Deguelin (P. A. Rowaan. H. A. Jones und C. M. Smith. E. Pozzi-Escot. D. C. Beach. L. D. Goodhue) 234

Schädlingsbekämpfung (G. W. Pearce, L. B. Norton und P. J. Chapman. J. Vinas und J. Save) 235

Cellulose (E. Debenedetti und F. Pancirolli. P. Heermann. C. Haider. M. Schpak und Wischnjakowa. J. D'Ans und A. Jäger. C. F. Cross und E. J. Bevan. V. Hottenroth. R. S. Neumann, V. A. Kargin und E. A. Fokina. A. J. Rabinowitsch und V. A. Kargin. Deodata Krüger) . . 287

Filmquellung als indirekte Methode zur Bestimmung der relativen Micellengröße (P. Wosskressenski. W. L. Hyden. R. O. Herzog. S. E. Sheppard und P. T. Newsome) 295

Mikronachweis von Mineralfarben (S. Augusti) 296

Literatur (Metallgesellschaft A. G. Frankfurt am Main. F. Danulat. G. Roesner) 363

Papier (K. Berndt. A. J. J. Vandevelde. E. Debenedetti. P. W. Codwise. R. M. Cobb und D. V. Lowe. M. Déribéré. H. H. Grantham und W. Ure. F. T. Carson. J. H. Graff. A. Abrams. E. O. Reed. F. T. Carson und F. V. Worthington. M. Marini) 364

Futtermittel (F. Bartschat. A. E. Beet und D. G. Furzey. F. J. Elliott. E. A. Fisher und R. H. Carter. B. Dirks. L. Kline. G. Hager. E. Waltzinger. O. Wagner. K. Oshima. A. Ljutenberg und T. Rosenberg. W. Sjusenko. F. E. Nottbohm und Fr. Mayer. M. Ssokolowa und S. Korpuss. A. Ssorokin) 369

Seite

Untersuchung von Brandschiefern (J. Barlot) 452
Prüfverfahren für plastische Kittmaterialien (D. W. Kessler) 453
Untersuchung der Oberfläche von Weißblech (W. E. Hoare und B. Chamers) 453
Prüfverfahren für kolloide Graphitschmiermittel (H. A. König) 453
Bestimmung von Sulfitablauge (F. Roll. L. Meunier und O. Gerngroß. A. Noll und F. Hölder. M. Kleinstück) . . 455
Bestimmung von Phosphor in Gras (F. L. Ashton) 456
Phosphorsäure in Düngemitteln (N. W. Iljin und W. F. Tschapygin. E. Alberti. A. W. Alexejewa. W. H. Mc Intire und L. J. Hardin. W. Lepper. C. Dreyspring und W. Heinz. C. Krügel, C. Dreyspring und W. Heinz. J. Görbing. R. Heublum. B. Glassmann) 457
Bestimmung des Calcium- und Phosphatgehaltes in Knochen (C. K. Deischer und W. M. Mc Nabb) 460

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. P. Haas.

Blei (N. Schoorl. I. Némedy. S. Wetherell. S. F. Schubin und A. T. Troschtschenko. Z. Rektořík. F. Feigl und A. Singer. F. Vieböck und Cornelia Brecher. B. Behrens und H. O. Behrens) 65
Phosphor und Phosphorsäure (B. Stempel. D. Köszegi. C. Stich. F. Vieböck. E. Kahane. G. A. Weißmann und R. J. Bermann. M. Tropp und L. M. Solz. K. Lindenfeld. G. J. W. Ferrey. G. L. Jenkins und Ch. F. Bruening. C. de Coquet. J. Opieńska-Blauth. L. Rosenthaler. J. R. Nicholls. F. A. Maurina) 127
Farbige und gefärbte Krystallfällungen (L. Rosenthaler. K. P. Yorks und Mary L. Willard. F. E. Wright. Mary Louise Shaner und Mary L. Willard. S. J. Pearce, H. H. Schrenk und W. P. Yant. H. Koster, A. Shapiro und Edna Posen. R. Maesemaeker und V. Lucas) 237
Untersuchung pharmazeutischer Stoffe und Präparate (A. Mosig. R. Franck. H. Valentin. H. Valentin und R. Franck. B. Schwenke. J. Golse. G. W. Perkins und M. W. Edwards. E. U. Abraham und W. H. Cockton. H. C. Lockwood. A. Verley und Bölsing. R. Delaby, S. Sabetay und Breugnot. D. M. Smith und W. M. D. Bryant. K. Dijkstra. J. H. Hoch. W. B. Baker. J. C. Bauer) 299
Elektroabscheidung von Metallen aus pharmazeutischen Chemikalien (S. G. Liversedge) 377
Bestimmung des Alkohols in Narkosechloroform (R. Fabre und D. Brard) 378
Volumetrische Analyse einer Lösung von essigsaurer Tonerde (F. Vieböck und K. Fuchs) 379
Schnellmethode zur maßanalytischen Bestimmung und Trennung von Aluminium und Kupfer (Z. Csipke) 379
Untersuchungsmethoden der österreichischen Pharmacopöe (Ortrud Frey) 380
Wertbestimmung von Nitroglycerinlösungen (Ph. Horkheimer) 380
Bestimmung der Kupfergrenzen nach der britischen Pharmacopöe (F. J. Flowerdew) 380

Seite

Nachweis von Scopolamin und Atropin (Ortrud Frey) 381

Gehaltsbestimmung von Ipecacuanha-Fluidextrakt (M. Bye, R. E. Schoetzow, J. W. E. Harrisson und L. D. Seif) . . 381

Bestimmung des Rohkresolgehalts von Liquor Cresoli saponatus (K. Handke) 381

Prüfung von Vorschriften des DAB VI (K. Handke. E. Rupp) 382

Unterscheidungsreaktionen für Argyrol, Kollargol, Elektrargol und Protargol (Ch. Vaille. Gr. Constantinescu) 383

Charakteristische Reaktionen des Präparates „Psicain neu" (L. Rosenthaler) 384

Identifizierung therapeutisch wichtiger Barbitursäuren (J. C. Jespersen und K. Th. Larsen) 461

Prüfung von Kodeinphosphat auf Phosphorsäure (T. Rom) . . . 461

Wertbestimmung von Vioformgaze (Z. Csipke) 462

Untersuchung homöopathischer Präparate (H. Neugebauer. E. Steinhausen) 462

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

P. Haas. R. Klockmann.

Pflanzenphysiologische Mikrochemie (M. Levy. K. Linderstrøm-Lang und H. Holter. C. Urbach. H. Holter und K. Linderstrøm-Lang. A. Mayrhofer, A. Wasitzky und W. Korn. F. Alten und E. Hille. Fr. E. Beamish. B. Broda. R. Rißmann. I. M. Kolthoff. H. D. Eilers. A. J. Bailey. F. Molisch. J. Kisser. H. Tzoni. Y. Kondo. M. Clara) [mit 1 Abbildung] 70

Mikrochemische Nachweise und Bestimmungen anorganischer Bestandteile des Menschen- und Tierorganismus (F. Gallego y Gómez. J. Teisinger. C. A. Elvehjem, E. B. Hart und W. C. Sherman. W. C. Sherman, C. A. Elvehjem und E. B. Hart. W. D. Mc Farlane. G. O. Kohler, C. A. Elvehjem und E. B. Hart. J. Dubnoff und P. L. Kirk. C. V. Smythe und C. L. A. Schmidt. W. M. Thornton jun. und J. F. Sadusk jun. G. Barkan. C. Courty. P. Curie und C. Chéneveau. C. Chéneveau. G. Urbain. C. Courty und C. Chéneveau. P. Fleury und J. Marque. D. M. Greenberg und Myrtle A. Mackey. C. Bomskov. D. M. Greenberg, C. Anderson und Elma W. Tufts. M. Arnoux. K. Linderstrøm-Lang. K. Linderstrøm-Lang, A. H. Palmer und H. Holter. K. Linderstrøm-Lang und H. Holter. P. Wenger, Ch. Cimerman und C. J. Rzymowska. A. T. Shohl und H. B. Bennet. Ch. O. Guillaumin. Mlle. A. Cahen. M. Polonovski und P. Boulanger. I. K. Parnas und A. Klisiecki. I. K. Parnas. D. D. van Slyke und Alma Hiller. P. Thomas. E. Gottlieb. E. J. Conway. A. Thiel, R. Diehl und O. Peter. A. Saifer und M. Kornblum. A. E. Osterberg. D. W. Wilson und E. G. Ball. C. Newcomb und G. Sankaran. M. Patnaik. W. D. Armstrong. M. Javillier. E. J. King und J. L. Watson. J. G. Edwards und W. D. Langley) [mit 2 Abbildungen] 135

Bestimmung von Chloriden in sehr kleinen Mengen Blut und Harn (S. Mihaéloff) 303

Über ein neues Gasspürgerät.

I. Anzeige von Schwefelwasserstoff.

Von

Dr. R. Kraus.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Werk Aussig a./Elbe.

[Eingegangen am 16. Dezember 1937.]

Vorbemerkungen.

Im folgenden soll gezeigt werden, wie sich in den letzten Jahren aus den Bedürfnissen der Praxis ein einfaches Gerät zur selbsttätigen Anzeige schädlicher Gase entwickelt hat. Es ist gegenwärtig zur Bestimmung geringer Schwefelwasserstoffmengen in der Luft in Verwendung.

Die große Giftigkeit des Schwefelwasserstoffs ist wohl hinlänglich bekannt. Nach Lehmann-Heß[1]) sind schon 0,07 Vol.-% Schwefelwasserstoff in der Luft von tödlicher Wirkung, während dies beispielsweise bei Kohlenoxyd nach Jürgen Schmidt[2]) erst bei 0,5 Vol.-% der Fall ist. Glücklicherweise macht sich Schwefelwasserstoff noch weit unter jener Grenze, bei welcher seine Schädlichkeit beginnt, durch den Geruch bemerkbar, da die gesunde Nase Zehntausendstel Volumprozente Schwefelwasserstoff zu riechen vermag. Daß das Gas trotzdem alljährlich Menschenopfer fordert, zeigt neuerdings eine Zusammenstellung von E. Neitzel[3]).

In unserem Fall hatte es sich darum gehandelt, den Ursprung des in einem weitverzweigten Kanalsystem eines großen chemischen Werkes gelegentlich auftretenden Schwefelwasserstoffes objektiv festzustellen, um Arbeiter, die in den Kanälen und an deren Ausgang beschäftigt waren, zu schützen und um eine Geruchbelästigung der Umgebung zu vermeiden. Es kam also darauf an, die Geruchsherde aufzufinden, damit Maßnahmen zur Beseitigung der Störungen getroffen werden konnten.

Nun gibt es in der neueren Literatur eine Reihe von Vorschlägen zur Bestimmung geringer Schwefelwasserstoffmengen in der Luft, von welchen einige erwähnt seien:

[1]) F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., IX, S. 352 (1932). — [2]) Das Kohlenoxyd, seine Bedeutung und Verwendung in der technischen Chemie, S. 218 (1935). — [3]) Die Gasmaske, Januar-Februar-Heft 1936, S. 13.

J. B. Littlefield, W. P. Yant und L. B. Berger[1]) empfehlen mit Silbercyanid überzogenes aktiviertes Tonerde-Gel in Form von Granalien und lassen das zu prüfende Gas durch ein mit diesen Granalien beschicktes Röhrchen streichen. Die Granalienschicht wird durch Schwefelwasserstoff geschwärzt; nach dem Grade der Schwärzung erfolgt die Auswertung. Die Erfassungsgrenze ist 0,0025% Schwefelwasserstoff. Ist mehr als 0,05% Schwefelwasserstoff vorhanden, so wird das Verfahren wegen zu starker Schwärzung der Schicht unsicher. Nach Angabe der Verfasser verringert sich die Genauigkeit, wenn man das Silbercyanid durch Bleiacetat ersetzt.

Nach J. Bell und W. K. Hall[2]) hat sich folgende colorimetrische Methode als brauchbar erwiesen: Die zu prüfende Luft wird durch eine sodahaltige Nitroprussidnatriumlösung geleitet; die Arbeitsbedingungen sind so gewählt, daß man bei Schwefelwasserstoffkonzentrationen von 0,005, 0,01, 0,05% der Reihe nach Rosa-, Lila- und Dunkelviolettfärbung der Lösung erhält. Durchleiten reiner Luft beseitigt die Färbungen wieder, da die Farbstoffbildung reversibel ist. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten kann die Empfindlichkeit der Methode wesentlich gesteigert werden.

W. J. Wiley[3]) bestimmt Schwefelwasserstoffspuren in Kanalgasen nach einer „Schnellmethode", indem er eine 4 *l* fassende, wassergefüllte Flasche an einer Schnur in den Kanal hinabläßt. Die Flasche hat einen Auslauf, der auf eine bestimmte Entleerungsgeschwindigkeit eingestellt werden kann. Beim Ablassen des Wassers wird Luft nachgesaugt, die ein als Waschflasche ausgestattetes und mit verdünnter Kalilauge beschicktes Reagensglas durchstreicht. Nach Ablauf des Wassers wird die Flasche wieder heraufgeholt und die Kalilauge mit einigen Tropfen Kaliumplumbatlösung versetzt. Das ausfallende Bleisulfid erteilt dem Reagensgemisch eine Färbung, die mit Standardlösungen bekannter Konzentration verglichen werden kann. Es soll noch 0,1 Teil Schwefelwasserstoff in 1 Million Teilen bestimmbar sein; die Fehlerstreuung soll 10% nicht überschreiten.

Alle diese Vorschläge deckten sich jedoch nicht mit dem, was mir bei der Lösung der Aufgabe vorschwebte. Das zu entwickelnde Verfahren hatte vor allem selbsttätig zu arbeiten, da eine dauernde Überwachung als untragbare Belastung empfunden wurde. Denn die Untersuchung mußte sich doch auf eine Reihe von Kontrollstellen erstrecken, wenn man ein klares Bild über Herde und Strömungen des schädlichen Gases in dem weitverzweigten Kanalsystem erhalten wollte. Die Selbst-

[1]) U. S. Dep. Interior. Bur. Mines Report Invest. Nr. 3276 (1935); vergl. diese Ztschrft. **108**, 282 (1937). — [2]) Journ. Soc. chem. Ind. **55**, 89 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 202 (1935); vergl. diese Ztschrft. **107**, 122 (1936).

tätigkeit war auch nötig, um das Auftreten von Schwefelwasserstoff während der Nacht und in dienstfreien Stunden kontrollieren zu können, ohne daß die gefährlichen Orte begangen werden mußten. Ein großer Wert war auch auf ununterbrochene, lückenlose Anzeige zu legen, da der Schwefelwasserstoff oft stoßweise auftrat. Das Verfahren durfte keine Energien, wie Druckluft, Saugluft, elektrischen Strom, fließendes Reinwasser beanspruchen, da die erforderlichen Anschlüsse in den gewöhnlich schwer zugänglichen Kontrollstellen fehlten und besondere Installationen wegen des hohen Preises nicht in Frage kamen. Schließlich hatte die Prüfung Zeit, Dauer und Intensität des Schwefelwasserstoffauftretens mittels Belegs aufzuzeigen.

Demgegenüber waren die Bedingungen der Genauigkeit der Anzeige — soweit sie die Fehlerstreuung der quantitativen Auswertung betraf — nicht übermäßig hoch gestellt. Es entsprach durchaus dem Zweck, wenn es gelang, den Schwefelwasserstoff bei jener Konzentration zu erfassen, wo sein Geruch wahrnehmbar wird, und bis zu jenen Konzentrationen anzuzeigen, wo er physiologisch schädlich wird. Wichtig war nur, daß die zwischen der Geruchswahrnehmbarkeit und der toxischen Grenze zu durchschreitende Skala eine große Anzahl sinnfälliger Abstufungen enthielt, also eine weitgehende Unterscheidungsmöglichkeit gewährleistete. Es war unwesentlich, ob 7 oder 8 Zehntausendstel Volumprozente Schwefelwasserstoff vorlagen; aber es kam darauf an, ob man sich schon nahe oder noch weit von jenen Konzentrationen befand, in welchen schädigende physiologische Wirkungen auftreten.

Zur Lösung der Aufgabe verhalf folgende Überlegung: Bei einem gegebenen Schwefelwasserstoffreagens, z. B. bei einem mit Bleiacetat getränkten Filtrierpapier, hängt die Intensität der Anzeige ab von der Schwefelwasserstoffkonzentration, der Einwirkungsdauer, dem Druck und der Strömungsgeschwindigkeit des Schwefelwasserstoff enthaltenden Gases. Die beiden letzten Faktoren können in den Kanälen als praktisch konstant angesehen werden. Fixiert man nun die Einwirkungsdauer, indem man das Reagens nach einer bestimmten Zeit der Schwefelwasserstoffeinwirkung entzieht, so ist die Intensität der Färbung nur mehr von der Schwefelwasserstoff-Konzentration abhängig. Dies kann auf einfache Weise erreicht werden, wenn man das Reagens, beispielsweise das mit Bleiacetat getränkte Filtrierpapier, mittels eines Laufwerkes in einem dichten Gehäuse an einem Spalt vorbeiführt, welcher der Schwefelwasserstoff enthaltenden Luft ausgesetzt ist. Die Vorrichtung muß allerdings so beschaffen sein, daß nur die dem Spalt entsprechende freiliegende Reagenspapierfläche, nicht aber die benachbarten Flächen angegriffen werden. Vollführt das Laufwerk in 24 Stdn. eine Umdrehung, so werden neben der Intensität auch Zeit und Dauer der Schwefelwasserstoffanzeige festgelegt.

Damit erschien das Prinzip der Ausführungsform gegeben und es galt jetzt, das geeignete Gerät auszubilden. Vorversuche zeigten, daß die durch Bleisulfid auf mit Bleiacetat getränktem Filtrierpapier erzeugte Schwefelwasserstoffanzeige den Anforderungen durchaus entsprach, wenn man dafür sorgte, daß das Papier durch Glycerin vor dem vollständigen Austrocknen und Unwirksamwerden geschützt wurde. Anfangs wurden die so vorbereiteten Papiere in Form von Streifen auf mittels Uhrwerks betriebene Trommeln aufgeklebt, die in einem fast luftdicht abgeschlossenen Gehäuse an einem daran befindlichen Spalt vorbeiliefen. Das Gerät war aber zu groß und zu schwer. Als leichter in der Handhabung erwiesen sich Scheibenlaufwerke, die man nicht mit Filtrierpapierstreifen, sondern mit Rundfiltern beschickte. Ein derartiges Gerät habe ich[1]) vor einiger Zeit kurz beschrieben. Es genügte zunächst,

Abb. 1.

besaß aber noch einige Unvollkommenheiten. Sein größter Nachteil bestand darin, daß der Spalt nicht genügend abdichtete, so daß unscharfe Anzeigen entstanden. Das weitere Eindringen des Schwefelwasserstoffs verhinderte lediglich der Umstand, daß die Luft im Gehäuse stagnierte und keine Möglichkeit des Austausches mit der Außenluft bestand. Um die Anzeige auf die Spaltfläche zu beschränken, mußte das Filter auf dem Spalt aufliegen. Erst nach Überwindung einer Reihe unvorhergesehener Schwierigkeiten und sorgfältiger Auswahl der Filtersorte und Tränkungsweise gelang es, der Praxis ein in jeder Hinsicht entsprechendes Gerät zu übergeben.

Beschreibung des Gerätes.

Das in Abb. 1 mit allem Zubehör dargestellte Gerät besteht aus einem schwarz lackierten, runden Silumingehäuse, in das ein 36 Stdn. gehendes Laufwerk mit Scheibe eingebaut ist. Das Gehäuse schließt ein

[1]) Chem. Fabrik **9**, 241 (1936); vergl. diese Ztschrft. **111**, 115 (1937/38).

durchsichtiger Deckel auf Gummi dicht ab. Auf der Deckelinnenseite sind ein Steg und zwei halbkugelförmige Stützen aufgesetzt. Der Steg besitzt einen 36 *mm* langen und 1 *mm* breiten Spalt. Die Scheibe des Laufwerkes vollführt in 24 Stdn. eine Umdrehung; sie trägt das in der Mitte gelochte und mit Bleiacetatlösung unter Glycerinzusatz getränkte Filter von $12^1/_2$ *cm* Durchmesser, auf dessen Rand die Tagesstundenteilung aufgedruckt ist. Das Filter halten drei Stahlstifte der Scheibe. Die Scheibe wird durch eine unter der Deckelmitte befindliche Schraubenmutter auf einer haftenden Unterlage mit dem Uhrwerke derart verbunden, daß sie noch um einige Millimeter von unten nach oben bewegt werden kann. Für den praktischen Gebrauch wird das Gerät mit der Scheibe nach unten benutzt und hierzu an einer in der Bodenmitte des Gehäuses befindlichen Öse aufgehängt. Beim Umdrehen fällt die Scheibe mit dem Filter auf Steg und Stützen und dichtet ab. Zur Verminderung der Reibung sind die Auflageflächen auf Hochglanz poliert; außerdem wurde eine möglichst glatte Filtersorte gewählt.

Das Gehäuse kann mit einem Schloß oder einer Plombe verschlossen werden.

Handhabung des Gerätes.

Beim Laden zieht man das Uhrwerk, dessen äußere Metallteile ölfeucht zu halten sind (Knochenöl), mittels eines Schlüssels auf, setzt die Scheibe, die an zwei runden Stiften angefaßt werden kann (der eine ist auf der Abbildung zu sehen), ein, legt das Filter, das man in der Mitte mittels Kopierstifts bezeichnen kann, darauf, drückt es mit Hilfe des hohlen Uhrenschlüssels durch die drei Stahlstifte und hält es in der Mitte durch Unterlagscheibchen und Schraubenmutter zunächst lose fest. Dann stellt man die Uhrzeit ein, wobei der Außenhaken zum Einhängen des Schlosses als Marke dient, schraubt die Scheibe fest, schließt den Deckel und überzeugt sich davon, daß der Spalt auf die richtige Uhrzeit zeigt. So hängt man das Gerät mit der Scheibe nach unten an der Prüfstelle auf. Beim Umwenden des Gerätes muß das Auffallen der Scheibe deutlich zu hören sein.

Das Laden nimmt man stets in einem von Schwefelwasserstoff freien, normal temperierten Raum vor und vermeidet dabei unnötiges Berühren des Filters mit der Hand. Man hängt das Gerät stets dort auf, wo die Hauptströmungen der zu prüfenden Gase liegen.

Nach 24 Stdn. erfolgt die Entladung, die wieder in einem von Schwefelwasserstoff freien Raum vorzunehmen ist. Man überzeugt sich davon, daß die Uhrzeit stimmt und entnimmt erst dann das Filter; es kann als Beleg — einzeln vor Licht und Luft geschützt verpackt — wochenlang aufbewahrt werden.

Herstellung der Vergleichsskala.

Die Eichung der Filter erfolgt im Gerät selbst auf die schon angegebene Weise[1]). Das Reagenspapier konnte seither soweit entwickelt werden, daß schon die dem Beginn der Geruchswahrnehmbarkeit entsprechende Schwefelwasserstoffkonzentration von 0,00014 Volumprozent durch einen bräunlichen Anflug angezeigt wird.

Da der Spalt in seiner ganzen Länge gleich breit ist (1 *mm*), wird die dem Mittelpunkt näherliegende Filterfläche, die der Schwefelwasserstoffeinwirkung etwas länger ausgesetzt ist, um ein Geringes mehr geschwärzt als die übrige Filterfläche. Eine gleichmäßige Schwärzung bedingt, daß sich der Spalt verjüngt, d. h. daß die Schenkel des Spaltes gegen die Mitte zeigen. Man sah aber davon ab, um Zugänglichkeit und Reinigungsmöglichkeit des Spaltes nicht zu beeinträchtigen. Man konnte umso mehr in dieser Weise vorgehen, als der Unterschied der Schwärzungen nur bei höheren Konzentrationen wahrnehmbar wird und keine Rolle bei der quantitativen Auswertung spielt. Aus diesem Grunde konnte auch auf die Wiedergabe des beobachteten Effektes in der Vergleichsskala verzichtet werden.

Im Sinne des Verwendungszweckes ist das Bleipapier nur für Schwefelwasserstoff-Konzentrationen bis zur toxischen Grenze verwendbar; bei höheren Konzentrationen wird die Anzeige unscharf und verteilt sich bei längerer Einwirkung über das ganze Filter.

Das Gerät im praktischen Gebrauch.

Zur Verfolgung der Schwefelwasserstoffströmungen in Kanälen werden mehrere Geräte an wichtigen Abzweigstellen aufgehängt. Aus dem Intensitätsabfall der Anzeigen läßt sich der Geruchsherd bald ermitteln. Die zeitliche Verschiebung der Anzeigen gibt auch über die Strömungsgeschwindigkeit des Gases Aufschluß, was zur angenäherten Berechnung der absoluten Schwefelwasserstoffmengen dienen kann.

Zur Ermittelung höherer Schwefelwasserstoff-Konzentrationen, wie sie z. B. in Kohledestillationsgasen vorkommen, wird die Herstellung von Reagenspapieren geringerer Empfindlichkeit vorbereitet. Weiter werden Filter zur Anzeige anderer Gase erprobt.

Zusammenfassung.

Es wird ein Gerät beschrieben, welches als einfache Lösung zur selbsttätigen und ununterbrochenen Anzeige geringer Gasanteile in der Luft oder in anderen Gasen mittels entsprechend getränkter Reagenspapiere angesehen werden kann.

Es wird gezeigt, wie das Gerät zur quantitativen Anzeige von Schwefelwasserstoff in der Luft innerhalb gewerbehygienisch besonders interessierender Schwefelwasserstoff-Konzentrationen praktisch verwendet wird.

[1]) Chem. Fabrik **9**, 241 (1936); vergl. diese Ztschrft. **111**, 115 (1937/38).

Über die Bestimmung des Schwefels in Stählen und Eisenlegierungen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom.

Von

Dr. **Andreas Gotta.**

Mitteilung aus der Abteilung für Metallkunde der Chemisch-Technischen Reichsanstalt.

[Eingegangen am 27. Dezember 1937.]

Das Verfahren der Schwefelbestimmung im Stahl durch Verbrennung im Sauerstoffstrom, Auffangen der gebildeten Schwefeloxyde in geeigneten Absorptionsflüssigkeiten und anschließende Titration[1]) weist gegenüber den älteren Verfahren erhebliche Vorteile auf. Die zur Durchführung der Bestimmung erforderliche Zeit ist viel geringer. Im Gegensatz zu dem verbreitetsten älteren Verfahren — Auflösen in Salzsäure und Bestimmung des entwickelten Schwefelwasserstoffs — kann das Verbrennungsverfahren auf fast alle legierten Stähle und Eisenlegierungen angewendet werden[2]).

Daß das Verbrennungsverfahren trotzdem nicht allgemein zur Einführung gelangte, ist dadurch bedingt, daß mit den bisher beschriebenen Anordnungen nicht die gesamte Schwefelmenge erfaßt wird. Zur Erzielung richtiger Werte ist es nötig, die Titrierlösungen auf einen Stahl mit bekanntem, nach einem anderen Verfahren ermittelten Schwefelgehalt einzustellen[3]). Diese an sich unbefriedigende empirische Arbeitsweise schließt naturgemäß manche Fehlermöglichkeit ein.

Es wurde deshalb versucht, die Ursache dieser Minderbefunde aufzuklären; nachdem dies gelungen war, wurde eine Versuchsanordnung gewählt, welche mit einfachsten Mitteln und ohne Anwendung von empirisch ermittelten Faktoren richtige Werte ergibt. Da diese Arbeit nur unter Auswertung von Tausenden von Versuchs- und Betriebsbestimmungen ausgeführt werden konnte, werden nachstehend im wesentlichen nur die Ergebnisse mitgeteilt.

Die jodometrische Bestimmung des bei der Verbrennung gebildeten Schwefeldioxyds ergab durchweg niedrigere Werte als die Titration mit Lauge. Da bei der Verbrennung von Stahl in Sauerstoff eine teilweise primäre Bildung von Schwefeltrioxyd neben Schwefeldioxyd oder die nachträgliche Oxydation des Schwefeldioxyds an den als Kontakt-

[1]) Fr. Schmitz, Stahl u. Eisen **39**, 412 (1919); vergl. hierzu diese Ztschrft. **77**, 270 (1929). — [2]) C. Holthaus, Arch. f. Eisenhüttenwesen **5**, 95 (1931) und **8**, 349 (1935); vergl. diese Ztschrft. **95**, 80 (1933) und **110**, 434 (1937). — [3]) C. H. Hale und W. F. Muehlberg, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 317 (1936).

substanzen wirkenden Oxyden, an der Wand des Verbrennungsrohres und in der Absorptionsflüssigkeit sich nicht vermeiden lassen wird, werden alle Verfahren, welche auf der oxydimetrischen Bestimmung der schwefligen Säure beruhen, zu niedrige Werte ergeben.

Auch bei der alkalimetrischen Bestimmung lagen die gefundenen Werte zu niedrig. Bei Verwendung des in Deutschland gebräuchlichsten Apparates wurden Minderbefunde von 10—25% erhalten. Dabei wurden die Verbrennungstemperatur, die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, die Größe der Einwage, die Art des Zuschlages und zahlreiche andere Bedingungen, von denen vermutet werden konnte, daß sie auf das Ergebnis von Einfluß sind, in weitesten Grenzen geändert. Bei Einhaltung der für den verwendeten Apparat üblichen und günstigsten Arbeitsbedingungen betrugen die Minderbefunde durchschnittlich 10% des tatsächlichen Gehaltes.

Diese Schwefelverluste konnten bedingt sein durch unvollständige Absorption und Entweichen in die Atmosphäre, durch unvollständiges Austreiben des Schwefels aus dem Stahl und schließlich durch Verbleiben auf dem Weg vom Schiffchen bis zur Absorptionsflüssigkeit.

Um festzustellen, ob etwa Schwefel in Form von schwer absorbierbaren Schwefeltrioxydnebeln durch die Absorptionsflüssigkeit (alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung) hindurchgeht, wurden an das Absorptionsgefäß sehr dichte nasse Filter (Glas, Watte, Asbest) angeschlossen. Schwefelsäure konnte in diesen Filtern jedoch nicht nachgewiesen werden.

Von dem im Schiffchen zurückbleibenden Eisenoxyd wurde Schwefel in nachweisbaren Mengen nur dann zurückgehalten, wenn die Ofentemperatur und die Verbrennungsgeschwindigkeit so niedrig waren, daß das Oxyd nicht zum Schmelzen kam. So blieb beispielsweise bei der langsamen Verbrennung eines Kohlenstoffstahles mit 0,025% Schwefel bei 1000^0 trotz anschließender viertelstündiger Erhitzung auf 1300^0 eine 0,017% entsprechende Menge im Schiffchen zurück. Wenn das Oxyd jedoch zum Schmelzen kam, ließ sich darin kein Schwefel mehr nachweisen.

Auf dem Wege vom Schiffchen zur Absorptionsflüssigkeit, und zwar besonders in dem zur Zurückhaltung des Oxydrauches dienenden Filterröhrchen, weiterhin im kälteren Teil der Austrittsseite des Porzellanrohres und in den Verbindungsleitungen ließ sich dagegen immer Schwefel nachweisen. Wurden diese Teile nach Durchführung einer bestimmten größeren Zahl von Verbrennungen sorgfältig ausgespült und wurde in der gesammelten Spülflüssigkeit eine Schwefelbestimmung ausgeführt, so ergab sich bemerkenswerterweise eine recht gute Übereinstimmung zwischen der so ermittelten Schwefelmenge und der Summe der Minderbefunde bei den einzelnen Verbrennungen.

Nachdem so der Verbleib des nichterfaßten Schwefels in befriedigender Weise geklärt war, wurde versucht, die genannten Fehlerquellen auszuschalten. Größtmögliche Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit und Warmhalten der Austrittsseite des Verbrennungsrohres hatte nur begrenzte Wirkung. Die Erprobung einer Reihe von Filterstoffen (neben Watte Glaswolle, verschieden vorbehandelte Asbestsorten, grober Quarzsand, Quarz-, Glas- und Porzellanfilter) und die Verlegung des Filters in das Innere des Verbrennungsrohres führten zu keinem Ergebnis. Als am besten erwies sich immer noch Watte. Auch extreme Trocknung des Sauerstoffs mit Phosphorpentoxyd, um die Möglichkeit der Schwefelsäurebildung und Kondensation auszuschließen, blieb ohne Wirkung. Es wurde dann mit der aus der Abbildung 2 (S. 10) ersichtlichen Versuchsanordnung gearbeitet, bei welcher das Oxydfilter weggelassen ist, das kalte Ende des Porzellanrohres nicht mehr zur Wirkung kommt und die Verbindung vom Verbrennungsrohr zum Absorptionsgefäß mit letzterem vereinigt ist. Diese Anordnung gestattet, den gesamten Schwefel zu erfassen, und hat sich sehr gut bewährt.

Beschreibung der Versuchsanordnung und Arbeitsweise.

Der Sauerstoff gelangt von der Sauerstoff-Flasche über eine mit kalt gesättigter Kalilauge beschickte kleine Spiralwaschflasche und ein mit Natronasbest beschicktes Dennstedt-Rohr zu dem Silitstab-Verbrennungsofen. Beide Gefäße dienen zum Reinigen und Trocknen des Sauerstoffs, die Waschflasche auch zum Erkennen der Strömungsgeschwindigkeit. Das Dennstedt-Rohr, welches außerdem etwaige Kalilaugespritzer zurückhalten soll, trägt auf der Austrittsseite einen Bausch feiner Asbestwolle. Wichtig ist, daß der tote Raum von der Sauerstoff-Flasche bis zum Verbrennungsrohr nicht größer ist als 100 *ccm*, weil nur dann die Verbrennungsgeschwindigkeit genau geregelt wird und beim Einsetzen der Verbrennung die Gase ohne Verzögerung aus dem Ofen verdrängt werden können. Aus dem gleichen Grunde beträgt der Durchmesser des Verbrennungsrohres (V. R.) nur 16—17 *mm*. Als zweckmäßige Länge werden 60 *cm* empfohlen. Die Eintrittsseite bleibt dann kalt, so daß der Gummistopfen nicht angegriffen wird. Das Verbrennungsrohr aus Porzellan ruht in einem 50 *cm* langen, etwa 25 *cm* weiten Stützrohr (S. R.) aus Pythagoras-Masse, welches ein Durchbiegen dünner und leicht erweichender Verbrennungsrohre verhindert. Zur Verhinderung starker Wärmestrahlung sind auf das Stützrohr Scheiben (Sch.) aus Asbestzement aufgesetzt. Auf der Austrittsseite des Verbrennungsrohres wird ein 9 *cm* langer, 16 *mm* dicker, in der Längsachse 7 *mm* weit aufgebohrter Aluminiumcylinder (A) eingeschoben und mit etwas Aluminiumfolie festgeklemmt. Das rechtwinklige Absorptionsrohr (A. R). besteht aus Quarzglas mit 1 *mm* Wandstärke. Der Außendurchmesser des

dünneren Schenkels ist 6 *mm*, die Länge 13 *cm*; die entsprechenden Maße des dickeren Schenkels sind 17 *mm* und 21 *cm*. Das Rohr ist mit 2,5 *mm* dicken Glas- oder Quarzperlen gefüllt, die mit Hilfe eines etwa 1 *mm* starken, an der Austrittsseite festgeschmolzenen Quarzstäbchens (Q) am Herausfallen und Absperren des Rohres gehindert werden. Die beiden Enden (E) des Rohres läßt man im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse auf 1 *mm* zufallen. Der das Verbrennungsrohr schließende Gummistopfen verbleibt immer auf dem dünneren Schenkel des Absorptionsrohres. Die übrigen Maße und die Lage von Verbrennungsrohr und Stützrohr zueinander und zum Ofen sind aus der im Maßstab 1:3 gezeichneten Abb. 2 zu entnehmen.

Die Bestimmung geschieht in nachstehender Weise. Durch das von der vorhergehenden Bestimmung auf der Eintrittsseite geschlossene und auf der Austrittsseite offene Verbrennungsrohr wird ein kräftiger Sauer-

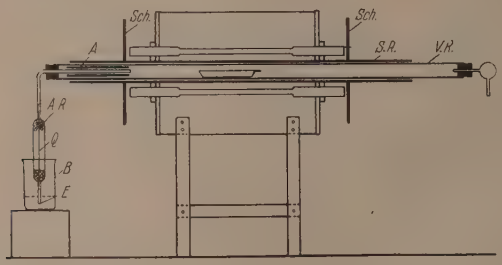


Abb. 2.

stoffstrom geschickt; dann wird das Absorptionsrohr mit Hilfe des darauf befindlichen Gummistopfens eingesetzt und ein kleines Becherglas (B) mit Wasser untergeschoben. Nach 10—20 Sek. sind die von der vorhergehenden Bestimmung im Absorptionsrohr befindlichen Reste der Wasserstoffsuperoxydlösung soweit aus dem engeren Schenkel verdrängt, daß keine Feuchtigkeit bezw. kein Wasserdampf in das Rohr gelangen kann. Dann wird das Verbrennungsrohr auf der Eintrittsseite geöffnet, erst jetzt der Sauerstoff abgesperrt, das im Rohr befindliche Schiffchen entfernt, das neue mit der Probe eingesetzt und wieder verschlossen. Damit der Stahl Zeit hat, Rohrtemperatur anzunehmen, wird zunächst etwa 30 Sek. lang ganz wenig Sauerstoff zugeführt, damit gerade ein Zurücksteigen des Sperrwassers verhindert wird, und dann plötzlich der Sauerstoffstrom soweit verstärkt, daß eine schnelle Verbrennung einsetzt und auch jetzt ein Zurücksteigen unbedingt verhütet wird. Wenn aus dem Absorptionsrohr kein Oxydrauch mehr austritt — das Ende der Verbrennung ist daran meist gut zu erkennen — wird der Sauerstoff abgesperrt und das Absorptionsrohr abgenommen. Aus einer hochstehen-

den Vorratsflasche läßt man nun über einen herabhängenden, leicht beweglichen Gummischlauch von der Austrittsseite in den senkrecht gehaltenen dickeren Schenkel des Absorptionsrohres langsam Wasserstoffsuperoxydlösung bis zur Biegung hochsteigen, dreht dann das Rohr um, setzt den engeren Schenkel auf den Boden eines 100 *ccm*-Becherglases, spült das Absorptionsrohr mit der Wasserstoffsuperoxydlösung in kräftigem Strom durch, bis eine am Becherglas angebrachte Marke erreicht ist, nimmt dann den Schlauch ab und läßt das Absorptionsrohr bei senkrecht stehendem weiten Schenkel wie eine Pipette an der Wand des Becherglases auslaufen. Das Absorptionsrohr wird nach Abwischen des Endes des engen Schenkels mit Filtrierpapier für die nächste Bestimmung beiseite gelegt. Die erhaltene Lösung wird mit 3 Tropfen einer Lösung von 0,1 *g* Methylrot in 100 *ccm* 60%igem Alkohol versetzt und aus einer 5 *ccm*-Mikrobürette mit genau eingestellter 0,01 n-Natronlauge bis zum Umschlagspunkt titriert. Als Umschlagspunkt gilt der Farbton, den das gleiche Volumen Wasserstoffsuperoxydlösung, welches sich bei der Ausführung der Bestimmung ergibt (zweckmäßig 30 *ccm*), beim Versetzen mit 3 Tropfen Indikatorlösung annimmt. Ohne Berücksichtigung der zur Einwage erforderlichen Zeit wird eine Bestimmung im laufenden Betrieb in 4 min ausgeführt.

Die verwendeten Lösungen werden mit kohlendioxydfreiem Wasser angesetzt und durch auf die Vorratsflaschen aufgesetzte Natronasbestrohre vor Kohlendioxydzutritt geschützt. Für Stähle mit niederem Schwefelgehalt genügt eine 0,3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung, bei Stählen mit hohem Schwefelgehalt, z. B. Automatenstählen, wird eine 1%ige Lösung empfohlen. Zum Ansetzen wird „Perhydrol zur Analyse Merck" verwendet. Da mit beispielsweise 5 *l* Natronlauge Tausende von Bestimmungen ausgeführt werden können, lohnt es, die Lösung genau 0,01 n anzusetzen. Der Verbrauch an Natronlauge in Kubikzentimetern, multipliziert mit 2, ergibt den Gehalt an Schwefel in Hundertstel Prozent, sofern, was sich als zweckmäßig erwiesen hat, die Einwage 0,800 *g* beträgt.

Zur Erzielung einwandfreier Werte ist bezüglich der einzuhaltenden Bedingungen einiges zu beachten.

Trotz vollständiger Verbrennung und Schmelzens der Oxyde ist bei Temperaturen unterhalb 1200° C selbst bei leicht verbrennlichen Stählen gelegentlich mit kleinen Minderbefunden, offenbar durch Zurückbleiben von Schwefel im Oxyd, zu rechnen. Die Verbrennungstemperatur sollte deshalb in keinem Fall unter 1200° liegen. Kohlenstoffstähle und niedrig legierte Stähle werden zweckmäßig zwischen 1200 und 1250° verbrannt. Bei an sich leicht verbrennlichen Stählen, deren Verbrennungsgeschwindigkeit aus den später angegebenen Gründen klein zu halten ist, muß die Temperatur höher gewählt werden und sollte nicht unter 1250°

liegen, eine Vorschrift, die verständlich erscheint, weil die eigentliche Verbrennungstemperatur im Schiffchen letztlich nicht nur durch die Rohrtemperatur gegeben ist und sich mit steigender Verbrennungsgeschwindigkeit erhöht. Schwer verbrennliche Stähle und Eisenlegierungen erfordern Rohrtemperaturen von 1250—1350°. Eine weitere Steigerung der Temperatur hat sich als nicht erforderlich erwiesen. Es ist allerdings zu beachten, daß häufig, z. B. bei nichtrostenden Chrom- und Chromnickelstählen und Ferrochrom, eine einwandfreie Verbrennung nur durch Überschichten mit Spänen eines leicht verbrennlichen Stahles mit bekanntem, zweckmäßig niedrigem Schwefelgehalt erzwungen werden kann.

Von der Verwendung von Metall- oder Metalloxydzuschlägen zur Erzielung einer niedrigeren Verbrennungstemperatur bezw. einer besseren Verbrennung wird abgeraten. Versuche mit Zinn, Wismut, Kupfer, Blei und Aluminium bezw. mit deren Oxyden ergaben in der genannten Reihenfolge steigende Minderbefunde an Schwefel. Den verhältnismäßig kleinen, aber nicht zu vernachlässigenden Einfluß von Zinn zeigt Tabelle I.

Tabelle I.

Zinnzuschlag	Stahl I % S	Stahl II % S
0,3 *g*	$0{,}032_8$	$0{,}019_8$
0,3 *g*	$0{,}033_2$	$0{,}019_6$
—	$0{,}034_0$	$0{,}020_2$
—	$0{,}034_2$	$0{,}020_4$

Die Verbrennungstemperatur betrug 1250°.

Bei sehr langsamer Sauerstoffzufuhr werden zu niedrige Werte erhalten. Die kleinste zulässige Strömungsgeschwindigkeit liegt dann vor, wenn die austretenden Gasblasen gerade nicht mehr zählbar sind. Eine obere Grenze der Strömungsgeschwindigkeit konnte für die normalen Bau- und Konstruktionsstähle nicht ermittelt werden. Bei Stählen, die unter starker Rauchentwicklung verbrennen, kann der Sauerstoffstrom nicht beliebig stark gewählt werden, weil die Gefahr besteht, daß sich das Absorptionsrohr schon nach wenigen Verbrennungen verstopft und unter Umständen so viel Oxyd in die zu titrierende Lösung gelangt, daß der Umschlag nicht mehr zu erkennen ist. Von grundsätzlich größerer Bedeutung ist aber die Tatsache, daß bei stark rauchenden Stahl- und Eisensorten mit hohem Phorphorgehalt, z. B. Gußeisen, nicht unbedeutende Phosphorsäuremengen in das Absorptionsrohr gelangen können, die mittitriert werden und einen höheren als den tatsächlich vorhandenen Schwefelgehalt vortäuschen. Günstigerweise wird auch in diesem

Fall die Rauchentwicklung durch Einhalten der angegebenen kleinstzulässigen Strömungsgeschwindigkeit auf ein durchaus erträgliches Maß verringert und eine einwandfreie und sehr genaue Bestimmung ermöglicht.

Daß bei der entwickelten Arbeitsweise immer etwas Oxyd in die zu titrierende Lösung gelangt, läßt sich nicht vermeiden. Da sich diese Oxyde jedoch schnell im Titrierbecher zu Boden setzen, ist der Umschlag, von ganz seltenen Fällen abgesehen, bei einiger Übung auf 0,01 *ccm*, entsprechend 0,0002% Schwefel bei 0,8 *g* Einwage, genau festzulegen. Sollte der Umschlag ausnahmsweise nicht deutlich genug zu erkennen sein, so wird die nicht ganz austitrierte Lösung mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe durch eine bereit gehaltene kleine Glasfilternutsche filtriert und dann genau zu Ende titriert.

Tabelle II.

Bezeichnung	Temperatur °C	Einwage *g*	Einzelwerte % S	Mittelwerte % S
C-Stahl „A" . . .	1240	0,800	$0{,}022_8$ $0{,}022_6$ $0{,}023_0$	$0{,}022_8$
C-Stahl „B" . . .	1240	0,800	$0{,}031_2$ $0{,}031_2$ $0{,}031_4$	$0{,}031_3$
Cr-Ni-Stahl „C" .	1240	0,800	$0{,}015_0$ $0{,}015_2$ $0{,}015_4$	$0{,}015_2$
Ni-Stahl „Ar" . .	1240	0,800	$0{,}029_2$ $0{,}028_6$ $0{,}029_4$	$0{,}029_1$
Cr-Mo-Stahl „Ar"	1240	0,800	$0{,}017_8$ $0{,}017_8$ $0{,}017_6$	$0{,}017_7$
V 2 A-Stahl . . .	1300	0,400 ÷ 0,400 eines C-Stahles mit 0,018% S	$0{,}013_8$ $0{,}016_2$ $0{,}013_8$ $0{,}013_8$	$0{,}014_4$
Ferrochrom . . .	1300	0,400 ÷ 0,400 eines C-Stahles mit 0,018% S	$0{,}049_8$ $0{,}049_8$ $0{,}050_6$	$0{,}050_1$

Die Absorptionsrohre werden von dem abgelagerten Oxydschlamm durch Stehenlassen mit konz. Salzsäure über Nacht oder schneller durch rhythmisches Einsaugen und Ausblasen einer Aufschlämmung von feinem Seesand in Salzsäure gereinigt. Die Reinigung ist nach etwa 50—100 Verbrennungen erforderlich. Die Perlen müssen immer frei beweglich sein und dürfen nicht verkleben, weil sich sonst dem Wasserstoffsuperoxydstrom unzugängliche Stellen ausbilden.

In den Tabellen II (S. 13) und III ist eine Reihe von Werten, die mit der beschriebenen Anordnung und Arbeitsweise erhalten worden sind, zusammengestellt. Die Größe der Einwagen, etwaige Zuschläge und die Verbrennungstemperatur sind angegeben. Sämtliche Stähle der Tabelle II und die drei ersten Stähle der Tabelle III konnten mit beliebig schnellem Sauerstoffstrom verbrannt werden. Das Gußeisen wurde mit Rücksicht auf die starke Rauchentwicklung mit der kleinstzulässigen Strömungsgeschwindigkeit verbrannt. Der Automatenstahl mit 0,21% Schwefel wurde mit mittlerer Strömungsgeschwindigkeit verbrannt, jedoch ließ es sich dabei nicht vermeiden, daß bei einer Einwage von 0,8 *g* ein kleiner Teil des Schwefels durch das Absorptionsrohr hindurchging und erst im Becherglas, das vorsorglich mit Wasserstoffsuperoxydlösung als Sperrflüssigkeit beschickt war, festgehalten wurde. Die eingeklammerten Werte geben den im Absorptionsrohr, die nicht eingeklammerten Werte den insgesamt erfaßten Schwefel.

Tabelle III.

Sollwert % S	Temperatur °C	Einwage *g*	Einzelwerte % S	Mittelwerte % S
0,018	1220	0,800	$0{,}018_6$ $0{,}018_6$	$0{,}018_6$
0,025	1220	0,800	$0{,}025_6$ $0{,}025_6$	$0{,}025_6$
0,034	1220	0,800	$0{,}034_6$ $0{,}034_2$	$0{,}034_4$
0,057 (Gußeisen)	1250	0,800	$0{,}058_0$ $0{,}057_6$ $0{,}058_2$	$0{,}057_9$
0,21 (Automatenstahl)	1250	0,800	$0{,}20_7$ $(0{,}20_5)$ $0{,}21_0$ $(0{,}20_8)$	$0{,}020_9$
		0,400	$0{,}21_3$ $0{,}20_8$	$0{,}21_1$

Die Übereinstimmung der Einzelwerte für den gleichen Werkstoff ist sehr gut. Die Schwefelgehalte der in Tabelle II angegebenen Werk-

stoffe wurden auch nach anderen Verfahren bestimmt, sind jedoch nicht angeführt, da sie keinen Maßstab für das nach Ansicht des Verfassers überlegene Verbrennungsverfahren abgeben können. Sie stimmten mit den in der Tabelle angegebenen Mittelwerten befriedigend überein. Die in Tabelle III aufgeführten Stähle sind „Normalstähle" des Staatlichen Materialprüfungsamtes in Berlin, die „Sollwerte" die von diesem Amt ermittelten Gehalte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das beschriebene Verfahren geeignet ist, den Schwefelgehalt von Stählen und Eisenlegierungen ohne Zuhilfenahme von empirischen Faktoren schnell und genau zu bestimmen. Die Fehlergrenze des Verfahrens ist bei Gehalten unter 0,02 größer und bei Gehalten über 0,02% Schwefel kleiner als $\pm$ 5%.

Die potentiometrische Bestimmung des Cers als Oxalat.

Von

J. A. Atanasiu.

[Eingegangen am 27. Dezember 1937.]

Die Versuche, Metalle potentiometrisch mit Oxalsäure oder löslichen Oxalaten zu bestimmen, sind spärlich infolge der Schwierigkeit, geeignete Indikatorelektroden aufzufinden, und wahrscheinlich auch aus dem Grund, weil das Löslichkeitsprodukt eines der Oxalate[1]) mehr hervortritt.

Die bekannteste Methode stammt von C. Mayr und G. Burger[2]), die Mercurosalze mit Oxalsäure titrieren unter Benutzung einer Quecksilber- oder Amalgamelektrode als Indikatorelektrode.

Vor nicht langer Zeit hat P. Spacu[3]) das Ammoniumoxalat in reiner Lösung mit Silbernitrat bestimmt, wobei er wäßrig-alkoholische Lösungen nach einer von mir[4]) früher angegebenen Methode benutzt.

In der vorliegenden Mitteilung berichte ich über eine Fällungsmethode des Cers als Cerooxalat gemäß der nachstehenden Gleichung

$$2\,R_3Ce + 3\,C_2O_4Na_2 = (C_2O_4)_3Ce_2 + 6\,RNa,$$

in der R ein einwertiges Radikal bedeutet.

Das Cerooxalat ist vollkommen unlöslich in neutraler Lösung, sehr wenig löslich in verdünnter Schwefelsäure und wenig löslich in verdünnter Salzsäure, mit der es Doppelsalze bildet.

Ich habe mich für eine neutrale 0,1 m-Ceronitratlösung entschieden, die ich in allen Fällen mit einer 0,1 m-Natriumoxalatlösung austitrierte.

---

[1]) Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 5. Aufl., S. 159 (1932). — [2]) Monatsh. f. Chem. **53/54**, 493 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 90 (1930). Monatsh. f. Chem. **56**, 113 (1930); vergl. hierzu diese Ztschrft. **107**, 390 (1936). — [3]) Diese Ztschrft. **103**, 272 (1935). — [4]) Compt. rend. **182**, 519 (1926); vergl. diese Ztschrft. **70**, 144 (1927).

Die Messungen wurden mit der klassischen potentiometrischen Anordnung ausgeführt, wobei ein Capillarelektrometer als Nullinstrument diente.

Die Indikatorelektrode war aus Platin und als Bezugselektrode wurde eine Normal-Kalomelelektrode benutzt. In Tabelle I gebe ich die ersten Ergebnisse an, die beim Titrieren von 5 *ccm* 0,1 m-Ceronitratlösung bei gewöhnlicher und höherer Temperatur erhalten wurden, die mit Wasser oder mit Wasser-Alkohol auf 100 *ccm* verdünnt worden waren.

Tabelle I.

5 *ccm* 0,1 m-$Ce(NO_3)_3$-Lösung, aufgefüllt auf 100 *ccm*.
Indikator-Elektr.: Platin.

Wäßrige Lösung				Alkoholische Lösung			
$\Theta = 20^0$		$\Theta = 60—70^0$		$\Theta = 20^0$		$\Theta = 60—70^0$	
ccm	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt
0	630	0	540	0	189	0	162
1	576	1	526	1	187	1	157
2	554	2	511	2	182	2	152
4	518	4	505	4	175	4	148
6	509	6	489	6	170	6	139
7	502	7	480	7	163	7	132
7,3	„	7,3	469	7,3	156	7,3	127
7,4	„	7,4	457	7,4	133	7,4	122
7,5	„	7,5	440	7,5	79	7,5	53
7,6	493	7,6	428	7,6	74	7,6	52
8	„	8	396	7,8	69	7	39
				8	69		

Wie man aus den Resultaten ersieht, erscheint in wäßriger Lösung der Inflexionspunkt der Titrationskurve nur bei höherer Temperatur und dann genau im Äquivalenzpunkt, wo er durch einen sehr bescheidenen Potentialsprung angedeutet wird. Übrigens erscheint der Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich spät.

Viel besser sind die Ergebnisse in alkoholischer Lösung. Wie man aus den Spalten 3 und 4 der Tabelle I entnehmen kann, ist der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt, und zwar unabhängig von der Temperatur, sehr ausgeprägt (54 — 59 mVolt). Die Titration verläuft dabei sehr regelmäßig, und die Titrationskurve fällt stetig bis zum Äquivalenzpunkt, wo der Potentialsprung eintritt, gemäß den Gleichungen:

$$2\,Ce^{\cdots} - 6\,F \longrightarrow 2\,Ce$$

$$3\,C_2O_4'' + 6\,F \longrightarrow 3\,C_2O_4$$

oder $$2\,Ce^{\cdots} + 3\,C_2O_4'' \longrightarrow (C_2O_4)_3Ce_2.$$

1 *ccm* 0,1 m-$C_2O_4Na_2$-Lösung entspricht 0,0093 *g* Ce.

Anfänglich ist die Potentialeinstellung träge. Je mehr man sich aber dem Endpunkt der Titration nähert, umso schneller stellt sich das Potential ein und umso genauer werden die Ablesungen. Die Titration verläuft aber so schnell, daß es unnötig ist, zwischen zwei Ablesungen eine Wartezeit einzuschalten.

Der Einfluß des Mediums auf die Titration. Unter der Voraussetzung, daß die außerordentlich günstigen Ergebnisse, die in einer Lösung von 50%igem Alkohol gegenüber einer wäßrigen Lösung erhalten werden, der Änderung des Löslichkeitsproduktes, wie ich in früheren Mitteilungen zeigte, zugeschrieben werden können, wurden nun diese Titrationen auch in anderen Lösungsmitteln ausgeführt. Und zwar wurden ferner benutzt eine Aceton-Wasser-Lösung (1:1) und eine 50%ige Methylalkohol-Lösung. Die erhaltenen Resultate finden sich in Tabelle II.

Tabelle II.

5 *ccm* 0,1 m-$Ce(NO_3)_3$-Lösung, aufgefüllt auf 100 *ccm*.

Äthylalkohol (50%ig) $\Theta = 60^0$		Aceton (50%ig) $\Theta = 60^0$		Methylalkohol (50%ig) $\Theta = 60^0$	
ccm	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt
0	162	0	216	0	162
1	157	1	202	1	151
2	152	2	190	2	144
4	148	4	181	4	141
6	139	6	„	6	139
7	132	7	174	7	136
7,3	127	7,3	166	7,3	122
7,4	122	7,4	161	7,4	108
7,5	63	7,5	97	7,5	81
7,6	52	7,6	93	7,6	70
7,8	39	7,8	„	7,8	51
8	35	8	89	8	39

Man kann behaupten, daß praktisch zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln kein Unterschied besteht, weil in allen drei Fällen der Äquivalenzpunkt genügend klar ausgeprägt und die Titration übersichtlich und leicht auszuführen ist. Hinsichtlich der Klarheit der Potentialsprünge steht an erster Stelle die 50%ige Acetonlösung, dann folgt die Äthylalkohol- und schließlich die Methylalkohollösung.

Der Einfluß fremder Ionen. Im allgemeinen ist der Einfluß fremder Ionen sehr stark, und zwar ist diese Tatsache in diesem Falle umso bedeutungsvoller, weil die seltenen Erden sehr leicht Doppelsalze bilden, die den Titrationsverlauf gänzlich ändern können. Ich unter-

suchte im besonderen nur die Alkalisalze, da die Erdalkalisalze mit löslichen Oxalaten unlösliche Niederschläge geben, so daß die Anwesenheit von Calcium-, Strontium- und Barium-Ionen von vornherein ausgeschlossen ist.

In Tabelle III werden die Ergebnisse angegeben, welche beim Titrieren von 5 *ccm* einer 0,1 m-Ceronitratlösung unter den oben angegebenen optimalen Bedingungen, d. h. in einer Lösung von 50%igem Alkohol bei 60° C, erhalten wurden mit Zusätzen von 1—1,5% verschiedener Alkalisalze. Der Einfluß folgender Zusätze wurde untersucht: NaCl, $NaNO_3$, KCl, KNO_3, Na_2SO_4, K_2SO_4, NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$. In Tabelle III sind die Sulfatzusätze nicht erwähnt, weil diese in alkoholischer Lösung Cerdoppelsalze ausfällen.

Tabelle III.

5 *ccm* 0,1 m-$Ce(NO_3)_3$-Lösung, aufgefüllt auf 100 *ccm*. Indikator-Elektr.: Platin.

NaCl 1,5%		$NaNO_3$ 1,5%		NH_4Cl 1%		K_2SO_4 oder Na_2SO_4
ccm	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt	
0	261	0	137	0	270	Cer-Doppelsalze in alkoholischer Lösung
1	258	1	132	1	„	
2	256	2	129	2	„	
4	254	4	122	4	268	
6	249	6	120	6	259	
7	245	7	115	7	255	
7,3	243	7,3	„	7,3	253	
7,4	237	7,4	72	7,4	233	
7,5	126	7,5	27	7,5	153	
7,6	108	7,6	18	7,6	124	
7,8	90	7,8	13	7,8	108	
8	58	8	4	8	94	

Man ersieht aus den Ergebnissen der Tabelle III, daß die Natriumsalze die Titration nicht nur nicht stören, sondern sie im Gegenteil begünstigen, da der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt noch ausgeprägter ist. Dasselbe kann man auch von den Ammoniumsalzen sagen.

Demgegenüber verschleiern und verschieben die Kaliumsalze unabhängig vom Anion den Inflexionspunkt, selbst wenn ihre Menge 1% nicht überschreitet. Deshalb dürfen diese Salze bei einer genauen Cerbestimmung nicht zugegen sein.

Schlußfolgerungen. Das dreiwertige Cer kann potentiometrisch als Oxalat bestimmt werden unter Benutzung einer 0,1 m-Natriumoxalatlösung. Man verwendet neutrale Lösungen von Chlorid oder Nitrat. Sulfate sind nicht verwendbar. Die Titrationen werden bei gewöhnlicher

oder höherer Temperatur in Lösungen von 50%igem Äthylalkohol oder Aceton ausgeführt und ergeben der Theorie entsprechende Werte. Die Indikatorelektrode war aus Platin. Kalium-Ionen verschleiern den Titrationsverlauf unabhängig von ihrem Anion, während Natrium- und Ammonium-Ionen den Potentialabfall im Äquivalenzpunkt verstärken.

Bukarest, Chemisch-technisches Institut der Universität.

Die potentiometrische Bestimmung von Lanthan und Thorium als Oxalat.

Von

J. A. Atanasiu.

[Eingegangen am 27. Dezember 1937.]

In der vorangehenden Mitteilung[1]) wurde gezeigt, daß das Cer potentiometrisch sehr leicht bestimmt werden kann, wenn man als Titrationsreagens eine 0,1 m-Natriumoxalatlösung benutzt.

In der vorliegenden Mitteilung werden die gleichen Versuche mit Lanthan und Thorium beschrieben. Die dabei sich vollziehenden Reaktionen verlaufen wie folgt:

$$2\,R_3La + 3\,C_2O_4Na_2 = La_2(C_2O_4)_3 + 6\,Na\,.\,R$$
$$ThR_4 + 2\,Na_2C_2O_4 = Th(C_2O_4)_2 + 4\,Na\,.\,R,$$

wobei R ein einwertiges Radikal bedeutet (Cl, Br oder NO_3). Ich benutzte zu meinen Versuchen die Lösungen der entsprechenden Chloride bezw. Nitrate. Dabei wurden die Messungen mit der klassischen Potentiometeranordnung vorgenommen, wobei ein Capillarelektrometer als Nullinstrument diente. Die Indikatorelektrode war ein Platindraht, die Bezugselektrode eine 0,1 n-Kalomelelektrode.

In Tab. I (S. 20) gebe ich die Ergebnisse wieder, die bei der Titration von 5 *ccm* 0,1 m-Lanthanchloridlösung, die auf 100 *ccm* mit einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung aufgefüllt worden waren, bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur erhalten worden sind.

Es ist ersichtlich, daß man in der alkoholischen Lösung den Titrationsendpunkt genau im Äquivalenzpunkt erhält. Bei gewöhnlicher Temperatur und in einfach wäßriger Lösung ist dieser Punkt etwas verschoben, und zwar wahrscheinlich deshalb, weil die Ausfällung ziemlich langsam verläuft.

Viel schwieriger liegen die Verhältnisse beim Thorium, wie aus Tab. II (S. 20) zu ersehen ist, in der die Werte der Titrationskurven von verschiedenen Thoriumnitratlösungen bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt wurden.

[1]) Diese Ztschrft. **112**, 15 (1938).

Tabelle I.

5 *ccm* 0,1 m-$LaCl_3$-Lösung, aufgefüllt auf 100 *ccm*.
Indikator-Elektrode: Platin.

Wäßrige Lösung				50% Alkohol enthaltende Lösung			
$\Theta = 20^0$		$\Theta = 65^0$—70^0		$\Theta = 20^0$		$\Theta = 70^0$	
ccm	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt
0	270	0	252	0	207	0	207
1	„	1	247	1	204	1	„
2	268	2	244	2	202	2	„
4	265	4	239	4	202	4	„
6	263	6	233	6	202	6	205
7	260	7	228	7	197	7	202
7,3	252	7,5	190	7,2	193	7,3	195
7,4	249	8	163	7,3	198	7,4	187
7,5	245	9	163	7,4	198	7,5	54
7,9	209	—	—	7,5	126	7,6	22
8	193	—	—	7,6	93	8	neg
9	180	—	—	7,8	72	9	„
—	—	—	—	8	54	—	—

Tabelle II.

5 *ccm* 0,1 m-$Th(NO_3)_4$-Lösung, aufgefüllt auf 100 *ccm*.
Indikator-Elektrode: Platin.

Wäßrige Lösung				50% Alkohol enthaltende Lösung			
$\Theta = 20^0$		$\Theta = 70^0$		$\Theta = 20^0$		$\Theta = 60^0$	
ccm	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt
0	235	0	304	0	184	0	160
2	239	2	„	2	„	2	„
4	247	4	„	4	„	4	„
6	257	6	„	6	174	6	143
8	261	8	„	8	168	8	„
9	261	9	294	9	„	9	152
9,3	261	9,3	284	9,3	156	9,3	156
9,5	228	9,5	255	9,5	„	9,5	160
9,6	185	9,6	151	9,6	„	9,6	156
9,8	171	9,8	145	10	„	9,8	146
10	151	10	141	10,5	156	10	114
—	—	—	—	11	114	10,5	0
—	—	—	—	12	28	—	—
—	—	—	—	13	15	—	—

Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man eine viel größere Abweichung des Titrationsendpunktes als in den übrigen Fällen, was die praktische Bestimmung sehr unsicher erscheinen läßt. In Aceton liegt derselbe Fall vor. Wie bereits erwähnt, ergaben zum Unterschied davon die Lanthantitrationen sehr ausgeprägte Potentialsprünge, außer in der wäßrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Besonders die Lösungen in 50%igem Alkohol geben bei 60° C Potentialsprünge von 130—140 Millivolt für 0,1 *ccm* 0,1 m-Natriumoxalatlösung.

Die Titration veräuft dabei wie folgt:

$$2\,La''' - 6\,F \longrightarrow 2\,La$$
$$3\,C_2O_4'' + 6\,F \longrightarrow 3\,C_2O_4$$
$$2\,La''' + 3\,C_2O_4'' \longrightarrow La_2(C_2O_4)_3.$$

1 *ccm* 0,1 m-$Na_2C_2O_4$-Lösung entspricht dabei 0,00927 *g* Lanthan.

Der Einfluß des Titrationsmediums. Genau wie bei der Titration des Cers als Oxalat wurden auch hier verschiedene Lösungsmittel verwendet. Vom praktischen Standpunkt aus besteht bei der Lanthantitration zwischen Methyl- bezw. Äthylalkohol oder Aceton kein Unterschied. Das gleiche gilt vom Thorium, bei dem unabhängig vom Lösungsmedium die Titrationen unsicher sind.

Der Einfluß fremder Ionen. Bei der Titration des dreiwertigen Cers mit Natriumoxalat zeigten sich verschiedenartige Einflüsse der Ionen der Alkalisalze; die Kalium-Ionen verschieben oder verschleiern den Potentialsprung im Äquivalenzpunkt, während die Natrium- und Ammonium-Ionen ihn erhöhen.

Dieselben Versuche wurden auch bei der Lanthantitration wiederholt. In Tab. III (S. 22) sind die Resultate der unter den oben angegebenen optimalen Bedingungen ausgeführten Titrationen zusammengefaßt, wobei die Mengen der hinzugefügten Salze zwischen 1 und 1,5% schwanken.

Wie man sieht, sind diese Resultate den beim Cer erhaltenen in gewisser Hinsicht entgegengesetzt. Das Natrium-Ion verschleiert ein wenig die Titration unabhängig vom Anion, wenn die Salzmenge 1% überschreitet, während das Kalium-Ion die Titration garnicht stört. Das Ammonium-Ion stört nur dann, wenn die Menge 3% überschreitet.

Im allgemeinen muß daher bemerkt werden, daß man die Anwesenheit der Alkalisalze beachten muß, damit die Titration nicht durch eine zwangsläufige Verschiebung des Inflexionspunktes, besonders bei Anwesenheit von Natrium-Ionen, verfälscht wird.

Schlußfolgerungen. Das Lanthan kann potentiometrisch als Oxalat bestimmt werden, wenn man dazu eine 0,1 m-Natriumoxalatlösung verwendet und in neutraler Chlorid- oder Nitratlösung arbeitet.

Die besten Arbeitsbedingungen ergeben sich in alkoholischer Lösung mit einer Platin-Indikatorelektrode bei 60° C. Die Resultate stimmen mit der theoretischen Reaktion überein.

Tabelle III.

5 *ccm* 0,1 m-$LaCl_3$-Lösung, aufgefüllt auf 100 *ccm*. $\Theta = 60^0$.
Lösungsmittel: 50%iger Alkohol

NaCl 1,5%		$NaNO_3$ 1,5%		KCl 1%		KNO_3 1%		NH_4Cl 1%	
ccm	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt
0	192	0	228	0	247	0	199	0	304
1	„	1	192	1	237	1	193	1	300
2	196	2	188	2	239	2	189	2	298
4	192	4	171	4	257	4	187	4	„
6	206	6	156	6	253	6	181	6	288
7	216	7	149	7	249	7	179	7	282
7,2	220	7,2	„	7,2	240	7,2	177	7,2	276
7,3	218	7,4	133	7,3	229	7,3	172	7,3	269
7,4	208	7,5	85	7,4	188	7,4	161	7,4	229
7,5	183	7,6	66	7,5	104	7,5	123	7,5	161
7,6	164	7,7	57	7,6	85	7,6	108	7,6	144
7,7	„	8,5	0	7,8	57	7,7	95	7,7	123
				8,2	36	8	80	8,1	97

Das Thorium kann selbst unter Einhaltung der besten Arbeitsbedingungen nicht titriert werden, weil das Reaktionsende durch unregelmäßige Verschiebung des Potentialabfalls unsicher wird.

Die Natrium-Ionen verschleiern den Inflexionspunkt, wenn sie in der Lösung 1%, Ammonium-Ionen, wenn sie 3% überschreiten, während sich die Kalium-Ionen neutral verhalten.

Bukarest, Chemisch-technisches Institut der Universität.

Die potentiometrische Natriumoxalatbestimmung mit Silbernitrat.

Von

J. A. Atanasiu.

[Eingegangen am 27. Dezember 1937.]

In einer vor wenigen Jahren erschienenen Veröffentlichung hat P. Spacu[1]) gezeigt, daß man das Natriumoxalat in neutraler Lösung mit einer 0,1 n-Silbernitratlösung potentiometrisch bestimmen kann, wenn man in einer Lösung von 60%igem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Indikatorelektrode aus Silber arbeitet.

[1]) Diese Ztschrft. **103**, 272 (1935).

Die Versuche von Spacu beziehen sich aber nur auf reine Natriumoxalatlösung; der Verfasser hat aber nicht den praktischen Fall ins Auge gefaßt, wenn außerdem noch andere Ionen in der Lösung sind. Deshalb war es notwendig, diese Versuche wieder aufzunehmen.

Wenn in neutraler Lösung bei 20° C und unter den von Spacu angegebenen Bedingungen gearbeitet wird, erhält man einen schwachen, wenn auch ausgeprägten Potentialsprung von 28 Millivolt — gegenüber den vorangehenden kleinen Potentialunterschieden — so daß das Reaktionsende angegeben werden kann.

Der Potentialabfall findet genau im theoretischen Titrationsendpunkt statt. Dieselben Resultate wurden von mir erhalten, wenn statt Äthylalkohol mit einem anderen organischen Lösungsmittel, wie Methylalkohol oder Aceton, gearbeitet wurde.

In der Tabelle I findet man die Resultate, die mit 50%igem Äthylalkohol, 50%igem Methylalkohol, 50%igem Aceton und mit Wasser, das mit Äther gesättigt worden war, erhalten worden sind.

Tabelle I.

5 *ccm* 0,1 m-$Na_2C_2O_4$-Lösung, auf 80 *ccm* verdünnt. Temperatur 20–25°.

Äthylalkohol 50%ig		Aceton 50%ig		Methylalkohol 50%ig		Mit Äther gesättigt		Aceton 50%ig	
ccm	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt
0	189	0	174	0	174	0	234	0	182
2	225	2	216	2	243	2	288	2	210
4	234	4	220	4	247	4	297	4	219
6	237	6	223	6	248	6	299	6	224
8	247	8	238	8	257	8	306	8	242
9	254	9	247	9	266	9	317	9	249
9,5	261	9,5	256	9,5	277	9,5	324	9,5	260
9,7	266	9,7	263	9,7	282	9,7	324	9,7	263
9,8	275	9,8	279	9,8	289	9,8	327	9,8	269
10	**303**	**10**	**313**	**10**	**315**	**10**	331	**10**	**288**
10,3	312	10,3	329	10,3	328	10,3	—	10,2	293
11	331	11	347	11	349	11	354	11	318
12	351	12	362	12	360	12	365	12	336

Sie beziehen sich auf die Titration von 5 *ccm* 0,1 m-Natriumoxalatlösung, die auf 80 *ccm* verdünnt worden waren, mit 0,1 m-Silbernitratlösung. Die Indikatorelektrode war aus Silber.

Die Potentialsprünge liegen alle im Äquivalenzpunkt, unabhängig vom verwendeten organischen Lösungsmittel, und haben einen Wert von 20—35 Millivolt. Es scheint aber, daß das Aceton in bezug auf die

Herabsetzung des Löslichkeitsproduktes den andern Medien überlegen ist. Die äthergesättigte Lösung gibt dagegen keine guten Resultate.

Der Titrationsverlauf ändert sich aber vollständig, wenn, wie es praktisch immer der Fall sein wird, die Lösung außer Natriumoxalat ein anderes Alkalisalz enthält.

In Tabelle II führen wir die Ergebnisse von Titrationen an, die wie oben und unter den gleichen, von P. Spacu angegebenen Bedingungen, aber in Gegenwart kleiner Mengen von Alkalisalzen ausgeführt worden sind, wie es in praktischen Fällen häufig vorkommt.

Tabelle II.

5 *ccm* 0,1 m-$Na_2C_2O_4$-Lösung; Äthylalkohol (50%ig). $\Theta = 22^0 - 25^0$.
Gesamtvolumen: 80 *ccm*.

Na_2SO_4 1%		$(NH_4)_2SO_4$ 1%		K_2SO_4 1%		$(NH_4)_2SO_4$ < 1%		KNO_3 1%		$Na_2SO_4 + K_2SO_4$ 1%	
ccm	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt	*ccm*	mVolt
0	171	0	135	0	135	0	181	0	194	0	196
2	239	2	261	2	225	2	170	2	232	2	250
4	244	4	266	4	229	4	„	4	243	4	255
6	250	6	269	6	236	6	168	6	255	6	260
8	259	8	255	8	244	8	166	8	282	8	269
9	266	9	258	9	255	9	„	9	295	9	283
9,5	275	9,5	262	9,5	266	9,5	„	9,5	307	9,2	290
9,8	284	9,8	268	9,8	277	9,8	„	9,8	314	9,4	299
9,9	291	9,9	„	9,9	282	9,9	165	9,9	318	9,6	308
10	297	10,1	272	10	287	10	„	10	322	9,8	317
10,1	302	10,2	274	10,1	293	10,1	164	10,1	324	10	322
10,3	311	10,3	276	10,3	299	10,2	„	10,2	328	10,5	331
10,5	315	10,5	278	10,5	304	10,5	„	10,5	336	11	336
11	329	11	287	11	„	11	„	11	342		

Wie man sieht, haben wir bei den Versuchen 1%ige Lösungen von Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalzen benutzt.

In allen Fällen verschiebt oder verschleiert die Anwesenheit selbst kleiner Mengen der Alkalisalze den Potentialsprung vollkommen, der doch in einer reinen Lösung von Natriumoxalat das Ende der Reaktion angibt.

So zeigt bei Anwesenheit von $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, Na_2SO_4, KNO_3 die Titrationskurve die Form einer geraden Linie. Dasselbe ist für die Alkalichloride der Fall.

Übrigens ist der Einfluß von Alkalisalzen bei der potentiometrischen Titration seit längerer Zeit bekannt. So haben W. D. Treadwell und

D. Chervet[1]) sowie später J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu[2]) Fälle angeführt, in denen Titrationen mit Kaliumferrocyanid bei Gegenwart von Alkali-Ionen vollständig verschleiert oder verändert worden sind.

Infolgedessen kommt der von P. Spacu vorgeschlagenen potentiometrischen Methode zur Bestimmung von Natriumoxalat mit Silbernitrat keine praktische Bedeutung zu, besonders gegenüber den bereits mit Erfolg verwendeten oxydimetrischen Methoden, und zwar der Titration in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat oder Cerisulfat.

Bukarest, Chemisch-technisches Institut der Universität.

Maßanalytische Eisenbestimmung in Aluminiumerzen und Rückständen der Tonerdefabrikation mit Titantrichlorid.

Von

P. Urech, Neuhausen.

[Eingegangen am 12. Januar 1938.]

Im allgemeinen wird der Eisengehalt in Aluminiumerzen und Rückständen der Tonerdefabrikation nach der Permanganatmethode bestimmt, d. h. durch Titration des als Oxydul in salzsaurer Lösung vorhandenen Eisens mit Kaliumpermanganat. Man bedient sich des bekannten Titrationsverfahrens nach Reinhardt-Zimmermann, das auch für Eisenerze, Abbrände und Eisenschlacken Verwendung findet. Diese Bestimmung des Eisens nach Reinhardt-Zimmermann erfordert eine nicht einfache Reduktion der mit Permanganat zu titrierenden Lösung mit Zinnchlorür in Gegenwart von Salzsäure. Ein Überschuß an $SnCl_2$ muß möglichst vermieden werden, auf jeden Fall darf der Überschuß an $SnCl_2$ nur so groß sein, daß bei nachherigem Zusatz von QuecksilberII-chloridlösung das unlösliche QuecksilberI-chlorid sich nur in Form eines perlmutterglänzenden Niederschlages ausscheidet. Es ergibt sich, daß bei der Methode Reinhardt-Zimmermann ein gewisser Aufwand an Zeit, Arbeit, Material und Erfahrung notwendig ist, um zu brauchbaren Resultaten zu gelangen. Ferner hat es sich als notwendig erwiesen, daß die Titerstellung der Permanganatlösung nicht mit Oxalat erfolgen darf, sondern mit einer Eisen-Urtitersubstanz in salzsaurer Lösung nach der Vorschrift von Reinhardt-Zimmermann erfolgen muß. Der Faktor muß außerdem für kleine, mittlere und große Eisengehalte gesondert ermittelt werden.

---

[1]) Helv. Chimica Acta **6**, 550 (1923); vergl. diese Ztschrft. **65**, 144 (1924/25). — [2]) Bulet. Chim. pura aplicata Bukarest **34**, 71 (1931).

Schon 1897 wurde von E. Knecht[1]), später von E. Knecht und Eva Hibbert[2]) eine Methode veröffentlicht, welche auf der Reduktion des Ferrieisens zu Ferroeisen beruht. Als Reduktionsmittel dient Titantrichlorid entsprechend folgender Gleichung:

$$FeCl_3 + TiCl_3 = FeCl_2 + TiCl_4.$$

Die Methode fand keinen Eingang in die Praxis, wahrscheinlich deshalb, weil auf die besonderen Anforderungen, welche sie stellt, keine oder nicht genügend Rücksicht genommen wurde. Ferner ist es erforderlich, daß die Methode nicht nur mit reinen Eisenlösungen gut arbeitet, sondern auch bei Gegenwart der verschiedenen, in einem Erz oder Rückstand vorhandenen Elemente. Nach dem Gesichtspunkt der Verwendung der Methode für Erzanalysen wurde sie von L. Brandt[3]) einer eingehenden Prüfung unterzogen. Brandt kam zu folgender Schlußfolgerung: „Die in vorstehender Arbeit geprüfte Methode nach Knecht und Hibbert zeichnet sich durch große Einfachheit und Genauigkeit aus. Mit verschiedenen Mengen reiner Eisenlösung wurden fast genau proportionale Werte erhalten. Auch die bei Eisenerzanalysen zu berücksichtigenden fremden Metalle sind ohne Einfluß bis auf Cu, Sb, Vd und Pt, welche durch chemische Einwirkung, sowie Cr und Co, welche in größeren Mengen durch ihre Färbung störend wirken können. Der Einfluß des Platins ist weit geringer als bei der Permanganatmethode und kann meist vernachlässigt werden. Größere Mengen lassen sich nach einem älteren Verfahren des Verfassers leicht beseitigen. Die übrigen Metalle kommen teils nur selten und in zu geringen Mengen vor, um störend zu wirken (Co, Sb, Vd), stören außerdem in größeren Mengen bei der Permanganatmethode in gleicher Weise (Sb, Vd), teils läßt sich der nachteilige Einfluß größerer Mengen durch einen Kunstgriff ausschalten (Cr). Als wirklich störend bleibt somit nur die Wirkung des Kupfers übrig, welches quantitativ mittitriert wird. In diesem Verhalten liegt der einzige wesentliche Nachteil der Methode, ein Nachteil, welcher vorläufig durch Abscheidung oder durch besondere Bestimmung und Abrechnung des Kupfergehaltes ausgeglichen werden muß."

Diese Untersuchungsergebnisse von Brandt ließen erwarten, daß die Titantrichloridmethode ohne weiteres auch auf Aluminiumerze und Rückstände übertragbar sei. In der Tat ergab die Prüfung reiner Eisenlösungen sehr gute Resultate, die mit synthetischen Bauxitlösungen angestellten Versuche stimmten unter sich und mit den wahren Gehalten gut überein. Bei der Bestimmung verschieden großer Mengen ist die Abweichung von den proportionalen Werten geringer als bei den Permanganatmethoden in salzsaurer Lösung, deren Resultate, wie schon

[1]) Monatsh. f. Chem. **18**, 420 (1897). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 1549 (1903); vergl. diese Ztschrft. **43**, 625 (1904). — [3]) Chem. Ztg. **48**, 271 (1924).

oben bemerkt, wegen des ungleichen Mehrverbrauches nicht ganz proportional sind. Eine Ermittlung verschiedener Faktoren, wie sie bei der Methode von Reinhardt-Zimmermann erfolgt, fällt bei der Titantrichloridmethode weg. Da die Reduktion der Ferrisalzlösung durch Titantrichlorid bereits bei Zimmertemperatur glatt erfolgt, so kann die Titration ohne Erwärmung vorgenommen werden. Die Oxydation des Ferrosalzes durch Luftsauerstoff geht bei Zimmertemperatur so langsam vor sich, daß sie während der Versuchsdauer keine meßbare Größe annimmt. Auch die als Strahl oder Tropfen zufließende Titanlösung ergibt während des Fallens keine feststellbare Oxydation. Die Anwendung eines durch das Titriergefäß führenden Stromes von Kohlendioxyd ist überflüssig, wie besondere Versuche gezeigt haben. Die in geeigneter Weise vor Oxydation geschützte Titantrichloridlösung hält ihren Titer leicht wochenlang konstant, wenn die Apparatur absolut dicht und zweckmäßig zusammengebaut ist.

Was die Bestandteile von Aluminiumerzen und Rückständen anbetrifft, kann bereits aus den Versuchen von Brandt entnommen werden, daß das Vanadin als störendes Element in Betracht kommt. Da aber 0,1% nur einen Mehrverbrauch von 0,03—0,05 *ccm* Titanlösung bedingt, können die in Aluminiumerzen und selbst in Rückständen vorkommenden Vanadinmengen vernachlässigt werden. Sollten durch irgend einen Umstand größere Mengen Vanadin vorhanden sein, so müßten diese vorher entfernt werden, was übrigens auch für die Permanganatmethode nach Reinhardt-Zimmermann gilt, da dort das Vanadin auch einen zu großen Verbrauch an Kaliumpermanganat verursachen kann. Das bei der Titration mit Titantrichlorid am meisten störende Element, das Kupfer, ist ja in unserem Fall nicht vorhanden.

Zur Feststellung des Verhaltens der in Aluminiumerzen vorhandenen Begleitelemente wurden zunächst synthetische Bauxitlösungen verwendet. (Ihre Zusammensetzung ist früher mitgeteilt worden[1]).

Herstellung und Titerstellung der Titantrichloridlösung.

200 *g* käufliche Titantrichloridlösung (10—15%ig) werden mit 500 *ccm* Salzsäure zur Analyse versetzt, 15 min gekocht und mit ausgekochtem destillierten Wasser auf 10 *l* verdünnt. Diese Lösung wird in eine Vorratsflasche gebracht.

Die Einstellung der Lösung erfolgt mit Eisenoxyd nach L. Brandt (Urtitersubstanz) von E. Merck. Einige Gramm dieses Eisenoxyds werden bei 120° getrocknet und im Exsiccator erkalten gelassen. Davon werden genau 1,500 *g* abgewogen und in einen Erlenmeyerkolben von 250 *ccm* gebracht. Man versetzt mit 40 *ccm* konz. Salzsäure und 20 *ccm*

[1]) P. Urech, diese Ztschrft. **111**, 337 (1937/38).

Wasser und stellt den Kolben auf ein Wasserbad. Man läßt erkalten, setzt 3 *g* Kaliumchlorat zu und erwärmt wiederum auf dem Wasserbad. Sobald die Chlorentwicklung nachgelassen hat, werden langsam 130 *ccm* und nach einer weiteren halben Stunde nochmals 10 *ccm* konz. Salzsäure zugesetzt. Nun wird der Kolben vom Wasserbad entfernt, auf ein Drahtnetz ohne Asbest gestellt und mit einem guten Bunsenbrenner erhitzt. Nachdem die Lösung unter starkem Kochen auf ein kleines Volumen eingedampft ist, wird mit etwa 100 *ccm* Wasser verdünnt und in einen Meßkolben von 500 *ccm* gespült, der bei Raumtemperatur zur Marke aufgefüllt und gut geschüttelt wird. Zur Einstellung der Titantrichloridlösung werden 20 *ccm* verwendet.

Ausführung der Bestimmung.

Für den Aufschluß der Aluminiumerze, insbesondere des Bauxits, lassen sich keine allgemein gültigen Vorschriften geben, da der Aufschluß in der Regel von der Herkunft des Erzes abhängt. Ich verweise diesbezüglich auf H. und W. Biltz[1]).

Die Einwage an Erz oder Rückstand beträgt in der Regel 2 *g*, das Filtrat nach der Kieselsäureabscheidung wird auf 500 *ccm* gebracht.

50 *ccm* (bei Rückständen 25 *ccm*) des Filtrates der Kieselsäureabscheidung werden in einen Erlenmeyerkolben von 500 *ccm* abpipettiert und mit so viel Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, daß die Rosafärbung der Kaliumpermanganatlösung eben bestehen bleibt. Man versetzt mit 2 *ccm* Kaliumrhodanidlösung (50%ig) und titriert mit Titantrichloridlösung bis zur Entfärbung. Das langsame Einstellen des Endpunktes ist zu berücksichtigen. Gegen Ende der Titration darf also nicht zu rasch titriert werden.

Untersuchungsresultate.

Synthetische Bauxit-Lösungen.

Anzahl *ccm*	Verbrauchte $TiCl_3$-Lösung *ccm*	Eingewogene Menge Fe_2O_3 *g/l*	berechnet auf Bauxit %	Gefunden Fe_2O_3 *g/l*	%
		Lösung I.			
50	21,2	0,3000	7,50	0,3000	7,50
50	21,3	0,3000	7,50	0,3014	7,57
		Lösung II.			
20	28,4	1,0000	25,00	1,0050	25,13
20	28,4	1,0000	25,00	1,0050	25,13

[1]) Ausführung quantitativer Analysen S. 211 (1930).

Bauxite verschiedener Herkunft.

Herkunft	Bezeichnung der Probe	Gefunden % Fe_2O_3 nach Reinhardt-Zimmermann	Gefunden % Fe_2O_3 Titantrichlorid-Methode
Provence	17746	25,67	25,80
	F. 9145	23,76	23,88
	F. 9156	22,60	22,80
	F. 9138	22,46	22,38
Istrien	J. 1985	23,77	23,61
	J. 2020	25,10	25,00
	J. 2022	24,83	24,98
	J. 2031	25,05	24,91
	J. 2033	23,47	23,49
	J. 2035	25,07	25,12
	J. 2037	25,17	25,07
	J. 2039	25,46	25,34
	J. 2073	24,35	24,46
	J. 2075	24,32	24,44
Niederländisch Indien	N. 153	14,16	14,31
	N. 154	13,03	12,88
	N. 155	13,89	13,89
	N. 158	14,07	13,80
	N. 160	13,76	13,62
	N. 161	13,29	13,38
	N. 162	14,37	14,23
	N. 163	13,93	13,78
	N. 164	15,09	14,96
	N. 166	15,43	15,28
Griechenland	H. 128	21,82	21,79
	H. 115	21,55	21,42
	H. 124	19,70	19,93
	H. 123/1	21,19	21,31
	H. 123/2	22,50	22,55
	H. 120	23,10	23,05
Ungarn	D. 406	24,91	24,75
	D. 407	25,33	25,23

Zusammenstellung und Schlußfolgerung.

Die von E. Knecht und Eva Hibbert ausgearbeitete und später von Brandt empfohlene Methode zur Titration des Eisens mittels Titantrichlorids wurde an Aluminiumerzen und Rückständen der Tonerdefabrikation ausprobiert; mit ihr wurden befriedigende Resultate erhalten.

Rückstände.

Bezeichnung der Probe	Gefunden % Fe_2O_3 nach Reinhardt-Zimmermann	Titantrichlorid-Methode
Y. 2	45,40	45,30
Y. 2	45,52	45,47
M. 17747	62,62	63,00
M. 17747	63,02	63,00

Die Titantrichloridmethode besitzt vor der bisher üblichen Permanganatmethode nach Reinhardt-Zimmermann folgende Vorteile:

1. Wesentliche Zeitersparnis (etwa 50% des Zeitaufwandes der Permanganatmethode).

2. Für sämtliche Eisengehalte braucht nur ein Faktor bestimmt zu werden.

3. Zur Bestimmung wird nur $^1/_4$ der Analysenlösung verwendet im Vergleich zu der Methode Reinhardt-Zimmermann.

4. Ersparnis an Reagenzien.

Als Nachteil der Titantrichloridmethode muß man die etwas umständliche Titrationseinrichtung und die Empfindlichkeit der Titantrichloridlösung gegen Luftsauerstoff werten, die auch eine öftere Kontrolle des Faktors der Titerlösung bedingt.

Neuhausen, den 29. Dezember 1937.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. A. Schleicher.

Literatur. H. Biltz, Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. 21. Auflage. Neu bearbeitet von Wilhelm Klemm und Werner Fischer. 172 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1937. Preis geb. RM. 5.80.

Wenn ein Buch wie das vorliegende in 21. Auflage erscheint und in früheren Auflagen schon besprochen worden ist, so könnte man sich mit dem kurzen Hinweis, daß eine Neuauflage erschienen ist, begnügen, denn das Buch selbst hat sich ja glänzend bewährt und einen großen Kreis von Freunden gefunden. Im vorliegenden Fall muß aber mitgeteilt werden, daß sein Verfasser Heinrich Biltz, dem es vergönnt gewesen ist, das Buch in 20 Auflagen herauszugeben, die Bearbeitung der neuen Auflage seinen Schülern Wilhelm Klemm und Werner Fischer übertragen hat.

Die Namen der beiden Herausgeber bürgen für eine sorgfältige, einwandfreie Bearbeitung und beim Lesen des Büchleins freut man sich immer wieder, mit welchem Geschick die wichtigen Tatsachen herausgestellt sind, und wie klar und einleuchtend die Erklärungen gegeben werden. Dabei soll das Buch ja nicht ein Lehrbuch, sondern ein Hilfsbuch sein; aber man kann aus ihm viel für die praktische Laboratoriumsarbeit lernen. Daß an dem Gesamtcharakter des Buches nichts geändert worden ist, bedarf eigentlich keiner Erwähnung, aber in dem gegebenen Rahmen haben die Verfasser zunächst einmal das periodische System der Elemente als leitendes Prinzip zur Grundlage der Einteilung gemacht und auf diese Weise immer wieder auf die größeren Zusammenhänge hingewiesen. Neu bearbeitet sind die theoretischen Abschnitte, die zum Teil sogar wesentlich erweitert worden sind. Auch hier sind die Verfasser mit großem Geschick vorgegangen. Das Buch wird nicht nur sich die alten Freunde erhalten, sondern sicher viele neue gewinnen.

J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. 234 Seiten. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1938. Preis geb. RM. 19.20.

Die Auffassung über die Reaktionsfähigkeit der festen Stoffe hat sich in den letzten Jahrzehnten ganz erheblich geändert, nachdem eine große Anzahl wichtiger Untersuchungen gezeigt hat, daß auch die festen Stoffe in ganz anderem Maß zu reagieren vermögen, als man das früher angenommen hat. Hedvall, dem wir eine große Anzahl von Arbeiten auf diesem Gebiet verdanken, hat sich nun der Mühe unterzogen, das in dem periodischen Schrifttum verstreute Material zu sammeln und in Buchform zusammenzufassen. Zunächst gibt er sehr verständlicher Weise in dem ersten Teil eine Übersicht über den Aufbau der festen Stoffe, so daß auch der Leser die Ausführungen der beiden anderen Teile verstehen kann, der sich mit dem Gedankenkreis des behandelten Gebietes noch nicht befaßt hat. Der zweite Teil behandelt die Entwicklung der Erforschung der Reaktionsfähigkeit der Materie im festen Zustand, während im letzten Teil einige wichtige Untersuchungsergebnisse und ihre Anwendung im Anschluß an die geschilderten Reaktionstypen gegeben werden. Das Buch kann warm empfohlen werden.

A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen. 215 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1938. Preis geb. RM. 16.80.

Da die Arbeiten mit gasförmigen Stoffen in den vergangenen Jahrzehnten überall eine immer mehr hervortretende Bedeutung gewonnen haben, ist es zu begrüßen, daß A. Klemenc, als Hilfsbuch zur Einführung in das Arbeiten mit Gasen für Chemiker und Physiker, das vorliegende Buch geschrieben hat. Der erste allgemeine Teil behandelt die Herstellung der Gase, ihre Aufbewahrung und Bewegung, den Reinheitsgrad, die Reinigungsmethoden ohne und mit Kondensation, die Herstellung tiefer Temperaturen und die allgemeinen Geräte zur Reinigung und Behandlung von Gasen. Schließlich bringt ein kleiner Abschnitt des ersten Teils noch eine Tabelle über Gase in Stahlflaschen, der manchem Chemiker in der

Praxis erwünscht sein dürfte. In dieser Tabelle sind etwa 30 verschiedene Gase angeführt. Man findet die Bezugsquellen und den Gehalt an reinem Gas und Angaben über wichtige Begleitgase. Der zweite, spezielle Teil behandelt die Herstellung von über 70 Gasen in entsprechender Anordnung.

S. Oehlinger, Rationelle Mikro-Photographie. 88 Seiten. Gerhart Isert Verlag, Magdeburg-Sudenburg 1937. Preis kart. RM. 3.—.

Es ist sehr zweckmäßig, daß Oehlinger eine knappe klare Anleitung für die Mikrophotographie geschrieben hat. Er benutzt die „Exakta"-Kamera, also eine Kamera, die auf Grund ihrer Konstruktion für mikrophotographische Zwecke ganz besonders geeignet erscheint[1]). Mit Hilfe dieser Anleitung kann jeder, der überhaupt zu photographieren versteht, Mikrophotographien ausführen, was ihm unter Umständen viel Zeit, Arbeit und Mühe spart. Dazu kommt noch, daß diese Mikrophotographien dokumentarische Beweiskraft besitzen. R. Fresenius.

Qualitative und quantitative Spektralanalyse[2]). In der qualitativen Spektralanalyse werden nach W. Gerlach und W. Rollwagen[3]) die Nichtmetalle immer noch stiefmütterlich behandelt. Der Nachweis des Kohlenstoffs ist zwar von H. Lundegårdh[4]) erbracht worden, der des Schwefels von K. Ruthhardt und W. Rollwagen[5]), aber auch die halbquantitative Analyse findet noch zu wenig Bearbeitung, wohingegen sich das Interesse vorzugsweise der quantitativen Bestimmung zuwendet. Nachdem im gesteuerten Funken der Anordnung von O. Feußner eine konstante und reproduzierbare Anregung gefunden ist, bestehen die Hauptschwierigkeiten einmal in der Inhomogenität der Proben und zum andern in den sogenannten Abfunk-Effekten. Als solche bezeichnet man Schwankungen der Intensität, wie sie namentlich zu Beginn des Abfunkens auftreten und welche man als durch oberflächliche Verunreinigung der Elektroden bedingt ansah. Es zeigte sich jedoch, daß auch noch andere Momente sie veranlassen können, so Temperaturänderungen, Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, fraktionierte Verdampfung und selektives Angreifen des Funkens. Da diese Einflüsse durchaus nicht auf den Anfang des Abfunkens beschränkt sind, hat man auch schon Anstoß an der Bezeichnung genommen. Sieht man diese Erscheinungen vom Standpunkt des Chemikers, so sind es Schwierigkeiten und Störungen in der Verdampfung des zu analysierenden Materials. Sie darf keine fraktionierte sein; es müssen vielmehr sekundäre Einflüsse von außen verhindert werden und vor allen Dingen muß die Energiestufe konstant sein. Bei einer Lösung, die der Chemiker aus seinen Substanzen bereitet, sind diese Forderungen leicht zu erfüllen, vor allen Dingen ist die Konstanz ihres Energieinhaltes zumeist vorhanden. Der Abfunkvorgang aber, der von einem Stromfluß abhängt, ist nicht ohne weiteres konstant, worauf später noch eingegangen wird.

[1]) Hersteller ist die Firma Ihagee, Dresden. — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **108**, 198 (1937). — [3]) Metallwirtschaft, -wissenschaft u. -technik **16**, 1083–1107 (1937). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **87**, 359 (1932). — [5]) Metallwirtschaft, -wissenschaft u. -technik **15**, 187 (1936).

Für das Arbeiten mit dem Abreißbogen, wofür ein neues Gerät gezeigt wird, empfiehlt es sich, mit möglichst hoher Stromstärke zu arbeiten. Dabei ist natürlich der Dampfdruck zu beachten, doch können hier kaum zahlenmäßige Angaben gemacht werden, da die Zahl der wirksamen Faktoren zu groß ist. Für Kupfer- und Messingelektroden von etwa 5 *mm* Dicke werden bei 110 Volt 8 Amp. empfohlen. Hierbei werden die Banden schon wesentlich unterdrückt. Es empfiehlt sich die Verwendung von sogenannten graphischen Platten, da sie kontrastreich arbeiten, so daß die Schwärzung durch die Banden stark zurückbleibt.

Vorsicht ist geboten bei der halbquantitativen Auswertung von Spektren, bei deren Aufnahme das zu untersuchende Material nur die eine der beiden Elektroden bildete, während die andere aus einem anderen Material bestand. Hier ist das Intensitätsverhältnis der Linien beider Materialien abhängig von der Polarität der Elektrode. Ein gleiches gilt für die Intensität der Funkenlinien im Abreißbogen; ist die bewegliche obere Elektrode Anode, so kann bei zu geringer Strombelastung die Emission der Funkenlinien auf die direkte Umgebung der festen Elektrode beschränkt bleiben, die Linien erscheinen daher zu kurz. Ist sie Kathode oder wird die Strombelastung heraufgesetzt, so verschwinden die Unterschiede. Bei quantitativer Auswertung empfiehlt sich daher die Abbildung des Bogens mit einer vor dem Spalt stehenden Linse in die Kollimatorlinse.

Die Erhitzung der Elektroden, also auch die Temperatur im Bogen, ist nicht nur abhängig von der Belastung, sondern auch von der Wärmeableitung (Form der Elektroden) und der Dauer der Aufnahme. Werden reine Metalle, wie Zink und Aluminium, bei verschiedenen Temperaturen auf die Intensität und das Intensitätsverhältnis ihrer Linien untersucht, so findet man eine Steigerung mit der Temperatur, und zwar besonders bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt und bei Linien, die nicht streng einem homologen Linienpaar angehören[1]). Die Temperatur der Elektroden ist außer von der Entladung von ihrer Größe abhängig. Bei der Entladung im Abreißbogen beträgt sie bei 3 *mm* starken Zinkstäben etwa 150° C. Offenbar handelt es sich um eine Änderung der Entladung oder der Selbstabsorption.

Beachtlich sind die Helligkeitsunterschiede des Bogens bei Proben reinen Kupfers gleicher Zusammensetzung, gleicher Form, gleicher Stromstärke. Die eine der Proben benötigte die 3fache Belichtungszeit für die gleiche Intensität. Die Unterschiede verringern sich, je länger der Bogen brennt, d. h. je mehr sich die Elektroden oxydieren. Ein vakuumgeschmolzenes Elektrolyteisen liefert ein viel schwächeres Spektrum als ein gewöhnlicher Eisendraht; hier spielt offenbar der Gasgehalt eine Rolle.

Selbst die reinen, 5 *mm* starken Kohleelektroden[2]) zeigen gelegentliche Verunreinigungen in Form von Nestern von B, Mg, Ca und Si. Nach 4maligem Glühen mit 12—15 Amp. für kurze Zeit und unter Umpolen sind Silicium und Magnesium meist völlig verschwunden. Die

[1]) Nach Versuchen von H. Lunelund. — [2]) Von Gebr. Ruhstrat, Göttingen.

Kurzschlußstromstärke soll bei 5 *mm* dicken Kohlen für Analysenaufnahmen bei 110 Volt 5, besser 8 Amp. betragen.

Den Bogen isolierende Salze verspritzen leicht bei der plötzlich einsetzenden Zündung. Man sucht daher zunächst am Rand der salzbedeckten Elektrode zu zünden und geht allmählich zur Probe über.

Kupferhilfselektroden enthalten stets Pb, Fe, Ag, Ni, Cd, oft Sn und As; New Jersey-Zink (99,9995 % Zn) enthält noch Pb, Cu, Fe, Cd und oft Spuren von Nickel. Dieses Metall ließ sich in Zinksalzen noch bis 1:500000 auf Silber-Hilfselektroden mit der Linie 3415 ÅE nachweisen.

Es ist zu beachten, daß eine salzgetränkte Kohle höhere Stromstärken durchläßt als eine gereinigte. Infolgedessen treten auch ihre eigenen Verunreinigungen stärker hervor; Chlor-Ionen lassen ebenfalls die Verunreinigungen stärker hervortreten. Hingegen hält die Kohle das Salz viel fester; sie muß also länger, und zwar 3mal, abgefunkt werden. Man muß Leeraufnahmen der Kupferhilfselektrode 4—6mal länger belichten als die Salzaufnahme, um gleiche Intensität der Linien zu erhalten.

Der namentlich beim Abreißbogen stark auftretende, störende Einfluß des Luftsauerstoffs führte zu Versuchen mit inerten Gasen, wie Stickstoff und Kohlendioxyd. Sie zeigten vor allen Dingen ihren Einfluß bei leicht oxydierbaren Stoffen, insbesondere den Leichtmetallen. Hierzu wird eine Apparatur beschrieben, die der von O. Schließmann und K. Zänker[1]) angegebenen ähnlich ist. Sie besteht im wesentlichen aus einem Glasrohr, das an einem Rohrstutzen befestigt in Richtung der beiden Elektroden montiert und oben mit einem Wattebausch lose verschlossen ist, der die auftretenden Metalldämpfe auffängt und so die Verunreinigung der Zimmerluft verhindert. In Höhe des Funkens trägt das Rohr einen kurzen Ansatz, der mit einer Quarzplatte verschlossen ist. Er läßt sich zur Reinigung leicht abnehmen. Ein Staudruckmesser gestattet die Regulierung und Überwachung des Gasstromes, der bei sehr leicht oxydierbaren Metallen, wie Gallium, etwa 5 *l*/min betragen soll. In der Stickstoffatmosphäre ist die Bogenzündung regelmäßiger, die Entladung gleichmäßiger, aber die Bogenzündung bedarf einer höheren Stromstärke. Gleichzeitig treten die Oxydbanden stärker zurück, das Spektrum ist funkenähnlicher und das Verhältnis der Funken- zu den Bogenlinien konstanter. In Luft fällt die Intensität der Funkenlinie mit zunehmender Oxydation, in Stickstoff schwankt sie in engen Grenzen um einen Mittelwert. Bei den Bogenlinien ändert sich die Intensität namentlich der Linien verschiedener Terme, während die Linien desselben Multipletts annähernd konstant bleiben.

Dies gilt auch für die Funkenentladung; sie ist in Stickstoff lichtschwächer und funkenähnlicher, dagegen ist das Verhältnis der KupferII-Linien 2878:2838 in Luft und Stickstoff das gleiche. Das Verhältnis Blei:Kupfer in einem Messing ist in Luft und in Stickstoff nicht das gleiche, aber in letzterem viel konstanter. Einzelheiten des Textes und der graphischen Darstellung können hier nicht wiederholt werden. Sie

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **10**, 349 (1936/37).

führen aber zu dem Schluß, daß ein „Abfunkeffekt" in Luft auftritt, in Stickstoff dagegen nicht. Chemisch gesehen bedeutet dieses Ergebnis, daß eben die Vorgänge im Bogen wie im Funken nicht nur rein physikalische, sondern auch chemische sind, und daß sie also auch in den Verdampfungsvorgang mit eingreifen.

Brennt man den Kohlebogen in einer Sauerstoffatmosphäre, so werden die Cyanbanden weitgehend unterdrückt und lassen die an ihrer Stelle liegenden wichtigen Linien von Tl, Pb, Fe, Cr, Co, Ni erkennen. Man kann allerdings keine allzu hohen Stromstärken aufwenden, da die Kohle sonst verbrennt. Verwendet man an Stelle des Sauerstoffs Kohlendioxyd, so kann man mit einer höheren Belastung arbeiten und das Spektrum bleibt bandenfrei. Bemerkenswert ist aber, daß das im Sauerstoffstrom erhaltene Spektrum die Linien der Verunreinigung stärker erkennen läßt, so z. B. des Eisens, Chroms und Bleis. Es werden eben bei der Verbrennung der Kohle die Verunreinigungen stärker verdampft, woraus folgt, daß auch willkürlich auf die Kohle gebrachte, von dieser aber hartnäckig festgehaltene Salze ebenfalls besser verdampft werden und daß es also möglich sein muß, chemische Vorgänge hierbei auszunutzen, obgleich nicht von vornherein angenommen werden kann, daß sie sich im gleichen Umfang abspielen, wie unter gewöhnlichen Bedingungen. Es wäre aber auch recht interessant, zu diskutieren, inwieweit hier die Gleichgewichte Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd und die der hier auftretenden Metalle, Metalloxyde und -carbide in Betracht kommen.

K. Pfeilsticker[1]) hat an Stelle des einfachen Abreißbogens nach dem Vorschlag von Gerlach einen mit Hochfrequenz überlagerten Abreißbogen konstruiert in der Absicht, die immer wieder erforderliche, rein mechanische Zündung durch eine Hochfrequenzzündung zu ersetzen, so wie sie sich ja bereits im Hochfrequenzbogen vollzieht. Die Schaltung ist demnach eine kombinierte Tesla- und Gleichstromschaltung, in der 2 Sperrkreise das Netz vor dem Einfließen der Hochfrequenz sichern, und in der ein rotierender Unterbrecher für die mechanische Unterbrechung sorgt. Der äußere Unterschied vom Abreißbogen besteht alsdann darin, daß die Bewegung der Elektroden wegfällt, dagegen die Zündung gleichmäßiger ist. Der Charakter des Bogens ändert sich etwas mehr nach der Seite des Funkens, ohne dabei aber allzuviel von seiner Nachweisempfindlichkeit einzubüßen. Ausführliche Einzelheiten der Apparatur finden sich im Original. Es bleibt also der Charakter des Bogens gewahrt, da die Intensität der nur zündend wirkenden Hochfrequenz gering ist. Hingegen liegt dank der mechanischen Unterbrechung kein reiner Bogen vor, so daß dessen Nachteile (z. B. die starke Erwärmung der Elektroden) wegfallen. Ferner wandert der neue Abreißbogen, so wie man es vom Funken gewohnt ist, selbständig. Ein besonderes Stativ ist überflüssig. Zündungen, die bisher schwierig waren, wie bei Aluminium, bei Blut und Serum, sind gut. Auch trockene Organstücke,

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. 43, 719 (1937).

wie Leber, können gut aufgenommen werden. Bei feuchten Organteilen geht bis zur Trocknung nur die Hochfrequenz über. Für Substanzen, die auf einer Hilfselektrode aufgenommen werden müssen, kann die Belichtungszeit so kurz gewählt werden, daß sie eben für die vollständige Verbrennung ausreicht. Das Spektrum der Hilfselektrode wird dadurch so schwach als eben möglich. Die Empfindlichkeit ist, abgesehen vom Phosphor, größer als beim mechanischen Abreißbogen. Auch sind Stromstärken unter 3 bis 1 Amp. möglich. Der neue Bogen kann auch mit Wechselstrom betrieben werden. W. Gerlach konnte die guten Erfahrungen bestätigen, namentlich für den letzteren Fall, und gibt dazu das nur wenig geänderte Schaltungsschema. Die Entladung zündet bei jedem Spannungswechsel von neuem, so daß ein dauernder, lichtstarker und bandenarmer Wechselstrombogen brennt. Bei stark oxydierenden Metallen zündet ein Wechselstrombogen von 130 Volt eff. schon bei 4 Amp. Kurzschlußstrom ziemlich gleichmäßig und bei 6 Amp. regelmäßig sehr lichtstark auch in Luft. Der reine Kohlebogen braucht zur Zündung eine gewisse Kathodentemperatur, wie sie von der Hochfrequenz nicht geliefert wird. Hier muß also entweder mit 220 Volt Gleichspannung oder mit Wechselstrom von rund 130 Volt eff. und rund 180 Volt Spitzenspannung gearbeitet werden. Dies gilt auch für die Zündung in Kohlendioxyd. Die Verunreinigungen der Kohle, wie auch kleine aufgebrachte Salzmengen erleichtern die Zündung. Auf die Elektrode aufgebrachte Pulver werden leicht durch die harte Zündung weggeblasen.

Zu den Angaben über die qualitative Analyse sei noch nachgetragen, daß unter Umständen die Auswertung eines mit dem Spektrallinienphotometer von Zeiss oder auch dem Registrierphotometer derselben Firma erhaltenen Spektrums gute Dienste zu leisten vermag. Vielfach kann man sich doch über das Vorliegen einer Linie, deren man okular nicht ganz sicher ist, überzeugen. W. Gerlach zeigt, daß man eine empfindliche Thalliumlinie innerhalb der Cyanbanden auf diese Weise sicher feststellen und damit den Tl-Nachweis auf 0,2 γ erniedrigen kann.

Ähnlich wie in einigen Veröffentlichungen des Institute of metals hat auch Else Riedl für die halbquantitative Analyse Tabellen über die Bestimmung von Cu, Bi und Ag in Blei aufgestellt. Die Aufnahmen erfolgen im Abreißbogen mit 3—4 Amp. bei 2—4 *mm* Durchmesser der Bleistäbchen. Beobachtet wird das Intensitätsverhältnis zweier Linien nach den Merkmalen: sehr viel kleiner, bezw. größer als 1, viel kleiner, bezw. größer als 1 und gleich oder etwas kleiner, bezw. größer als 1. Ist beispielsweise Silber 3281 sehr viel schwächer als Blei 3228, so liegt kein Silber vor, sind aber die Intensitätsverhältnisse umgekehrt, so ist etwa 0,001% Ag vorhanden. Zwischen beiden Grenzen lassen sich nun noch die beiden Stufen: Spur und 0,0008% unterscheiden. Für die gleiche Charakteristik können außerdem noch zwei weitere Linienpaare herangezogen werden. Ähnliches gilt für Blei und für Kupfer. Auf diese Weise gelangen Gerlach und Rollwagen zu einer spektrographischen Stufeneinteilung, welche sie für viel zweckmäßiger als die Reinheits-

bestimmung auf Grund chemischer Analyse halten. Man beachte, daß hier halbquantitative Aussagen zwischen Stufen gefunden werden, die selbst nur um wenige 10^{-2}, bezw. 10^{-3} und 10^{-4} % auseinander liegen, daß ferner, da die Aufnahmen im Abreißbogen erfolgen, alle 3 Metalle unter den gleichen elektrischen Bedingungen, somit auf einer Platte und höchstwahrscheinlich nur mit sehr wenigen Belichtungen ermittelt werden können. Man erhält somit in sehr kurzer Zeit die gewünschten Anhalte für die gesuchten Bestandteile. Es darf aber hier auch auf die Arbeit verwiesen werden, in der der Referent zusammen mit Nora Kaiser[1]) in der Analyse eines Grubenwassers zeigen konnte, daß sich auch Aussagen gewinnen lassen über die Höchstkonzentration von Bestandteilen, die eben durch ihre Linien nicht vertreten waren, aber auf dem eingeschlagenen Weg hätten erkannt werden müssen, wenn sie in genügend hoher Konzentration vorgelegen hätten. Ob es aber gerechtfertigt ist, diese halbquantitativen Aussagen mit vollquantitativen zu vergleichen, muß sich erst noch herausstellen. Streng genommen stehen die halbquantitativen Ergebnisse zwischen den rein qualitativen und den vollquantitativen, und es sollten auch schon bei einfachen qualitativen Aussagen angenähert quantitative gemacht werden.

F. Eisenlohr und K. Alexi[2]) haben eine neue Methode der quantitativen Emissionsspektralanalyse ausgearbeitet, welche auf der Verbreiterung der Spektrallinien mit wachsendem Gehalt beruhen. Die Meßversuche sind an den bekannten Phosphorsalzperlen ausgeführt worden, also an Schmelzen von Phosphat, in welchen Metalle gelöst sind. Zwischen einer solchen Schmelze in Platinschlingen und einem Platindraht geht der Funke über. An sich ist zu erwarten, daß alle Linien als stigmatische Spaltbilder die gleiche Breite haben; dies ist aber nicht der Fall, da durch Apparatefehler und Nebeneffekte eine Verbreiterung eintritt. Da aber alle diese Störungen proportional der Menge veränderlich sind, läßt sich im Prinzip eine quantitative Aussage auf der Breite bezw. Intensität aufbauen. Es ist angebracht, nicht von der „Breite der Spektrallinie" zu sprechen, da die Physik hierunter eine ganz andere Erscheinung versteht, sondern von der „Breite des spektralen Bildes", da die Flächenhelligkeit des Spaltes sie im wesentlichen ausmacht. Die Verfasser vergleichen diese Spaltbildbreite zweier Linien von zwei Elementen eines Funkens zur Bestimmung ihres Mengenverhältnisses und stellen hierzu eine Eichkurve für eine Reihe G +a, b ..... i% Z auf, indem sie allen Proben eine konstante Menge eines Vergleichselements V beigeben und nun das Verhältnis der Breite der Linien des Zusatzelements Z zu der des Vergleichselements V in Abhängigkeit von der Konzentration auftragen. Als Breite wird z. B. der Abstand zweier Zonen in jeder Spektrallinie festgelegt, bei welchen das Photometer den Ausschlag 20 Skalenteile zeigt.

W. Gerlach und W. Rollwagen[3]) haben dieses Verfahren dahin modifiziert, daß sie die Breite einer Linie der Grundsubstanz mit der

[1]) Diese Ztschrft. **105**, 393 (1936). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **179**, 241 (1937). — [3]) a. a. O. u. Naturwissenschaften **25**, 570 (1937).

Schwärzung einer Z-Linie vergleichen, da sie dadurch von den Schwankungen bei der Entwicklung der Photoplatte unabhängig werden. Liegt also eine Legierungsreihe von G mit a, b, c usw. bis i% Z vor und ist eine unbekannte Legierung dieser Reihe zu bestimmen, so stellt man eine Eichkurve aus den einzelnen Gliedern der Reihe auf. Dazu macht man von jedem dieser Glieder und auch vom unbekannten eine Spektralaufnahme und mißt nun die Intensität einer Z-Linie und bekommt für jede dieser im Photometer von Zeiss einen gewissen Ausschlag in Skalenteilen. Von einer breiten Linie der Grundsubstanz stellt man leicht fest, daß dieser Ausschlag sowohl von der linken als auch von der rechten Seite anzutreffen ist. Es wird dann der Abstand dieser beiden mit Hilfe der Mikrometerschraube gemessen. Man bekommt somit für jedes Spektrum zwei Werte: den der Schwärzung der dünnen Z-Linie und den Abstand der gleichen Schwärzung rechts und links der G-Linie. Der Abstand ist alsdann eine Funktion der Konzentration. Es wird gezeigt, daß dieses Verfahren von der Gesamtschwärzung unabhängig ist. Die erhaltene Eichkurve ist für dieselbe Analysenanordnung (elektrische Anregung, Spaltbreite, Abstand der Lichtquelle, Dauer der Belichtung) unabhängig vom Schwärzungsbereich, in welchem die Z-Linie liegt, von der Belichtungszeit, der Entwicklung, dem Plattenschleier und der Überbelichtung. Da man also für sehr kleine Z-Intensitäten genügend lange belichten kann, ist das Verfahren für einen sehr großen Konzentrationsbereich brauchbar und die Auswahl der Linien größer als bei anderen.

Über die Analyse von Lösungen läßt sich ein allgemeines Urteil des Rohnerschen Vorschlags noch nicht abgeben, insbesondere nicht für sehr kleine Konzentrationen. Rohner empfiehlt mit Gelatine getränkte Watte. Da die gewöhnliche Küchengelatine aber etwa 0,001% Blei enthält, haben Gerlach und Rollwagen Aspirintabletten genommen, die sich als genügend metallfrei erwiesen. Beim Verfunken von Salz im kondensierten Funken finden wegen der auftretenden Wärme stets Fraktionierungen statt. Es ist daher der Hochfrequenzfunke vorzuziehen, da er kälter ist. Bettet man das Material in organische Substanz, so ist es dem direkten Angriff des Funkens wie auch der Wärme entzogen und kommt nur gerade in dem Maße in die Funkenbahn, in welchem die Trägersubstanz verbrennt. Ist die Dampfmenge klein, so ist dementsprechend auch die Selbstumkehr gering.

Die Ausführungen von H. Kaiser[1]) gelten ausschließlich dem quantitativen Problem, d. h. dem eigentlichen physikalischen Geschehen im Gesamtvorgang. und zwar im einzelnen der Anregung im Funken, der Elektrodenform, dem Abfunkeffekt und dem Gefüge der Elektroden. Man wird als Chemiker die Bedeutung dieser Fragen am ehesten verstehen, wenn man die Vorgänge mit denjenigen der chemischen Analyse vergleicht. Hier haben wir einen Lösungs- und anschließend daran einen Fällungsvorgang und dort einen solchen der Verdampfung und anschließend der Wiederausscheidung als Dampf. Nur scheinbar bezeichnet

[1]) Metallwirtschaft, -wissenschaft, -technik **16** 1095 (1937).

hier das Wort Dampf ein und denselben Vorgang; in Wirklichkeit wird aber das Material im Funken verflüchtigt, vergast und kehrt im Emissionsvorgang in die feste Form zurück, dann aber als Dampf oder Rauch in fein verteiltem Zustand. Hält man dies fest, so entspricht das Metall im Funken oder Bogen als Gas der zur Analyse vorbereiteten Lösung und die mit dem Emissionsakt verbundene Rückkehr zum Dampf dem Fällungsvorgang aus der Lösung. Während nun für die chemische Analyse gerade der letztere die eigentlichen Fragen aufwirft, ist es bei der Spektralanalyse umgekehrt, denn der Emissionsakt vollzieht sich derart schnell, daß ein Eingreifen fast unmöglich ist, wohingegen der Vorgang der Vergasung die eigentlichen Probleme stellt. Das Lösen der Substanz bereitet im allgemeinen dem Chemiker keine Schwierigkeiten, denn selbst dann, wenn er dabei nur schrittweise vorgeht, erhält er doch eine Lösungsflüssigkeit, welche alle vorhandenen Stoffe enthält, und er kann im Wiederholungsfall auch zu Lösungen gleichen chemischen Energieinhaltes gelangen, d. h. gleichen Oxydations- bezw. Reduktionsstufen der gelösten Metalle und Nichtmetalle. Bei der Vergasung im elektrischen Funken oder Bogen handelt es sich um die ständige Wiederholung dieser Vergasung zur Erlangung desjenigen Zustandes, aus dem heraus die Emission erfolgen soll. Macht man also die nicht immer gegebene Voraussetzung, daß das Material der Untersuchung rein analytisch chemisch homogen ist, so ist vor allen Dingen zu erstreben, daß keinerlei fraktionierte Verdampfung eintritt. Es muß also die zugeführte Energie ihrer Intensität nach groß genug sein, um auch den im vorliegenden Fall schwerst vergasbaren Bestandteil zu erfassen. Ferner muß sie ihrer Kapazität nach groß genug sein, so daß in jedem Augenblick im Funkenvolumen ein wenn auch noch so kleiner Bruchteil des Materials vergast und damit homogenisiert vorliegt. Um diesen Zustand zu erreichen, ist es also erforderlich, den Energiezufluß unabhängig zu machen erstens von dem jeweiligen Zustand der Elektrodenoberfläche und vom Elektrodenabstand, zweitens von der Form der Elektrode, drittens von Einflüssen, welche von außen auf die Elektrode einwirken, und viertens vom Gefüge der Elektrode. Das erste erreicht man nun nach Kaiser dadurch, daß man eine gesteuerte Entladung anlegt, also dafür sorgt, daß die Entladung rein mechanisch durch einen rotierenden Unterbrecher einsetzt. Man erhält dann auch Funkenübergänge, die — durch den Drehspiegel verfolgt — in jeder Halbperiode einen einzigen kräftigen Funken und keine Nachentladungen zeigen. Jeder alle $^1/_{100}$ Sekunde auftretende Funke entspricht somit dem Lösungsvolumen, dem Mikrotropfen, aus dem der Chemiker die Analyse vornimmt. Im übrigen ist im gesteuerten Funken auch die Strahlungsausbeute besser als im ungesteuerten. Es ist zweckmäßig, dem Transformatoreingang des Feußnerschen Funkenerzeugers einen Widerstand von 75 Ohm bei 220 Volt vorzuschalten. Er sichert den zeitlichen Einsatz des Funkens auf 10^{-5} Sekunden. Auch empfiehlt es sich, die Wolframelektroden des rotierenden Unterbrechers von Zeit zu Zeit von ihrer glasigen Schlackenschicht zu befreien und bei einigen Metallen, z. B. Eisen,

Zündverzögerungen durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht zu vermeiden. Jede Teilentladung der Hochfrequenz ruft an den Elektroden einen explosionsähnlichen Ausbruch von Metalldampf hervor, besonders stark an der jeweiligen Kathode. Die Geschwindigkeit dieser Wolken beträgt etwa 1000 m/sec; diese erreichen die Mitte zwischen den Elektroden etwa in $4 \cdot 10^{-5}$ sec. Der Dampf leuchtet ununterbrochen. Da die Richtung, in der sich diese Dampfwolken bewegen, nicht immer mit der Richtung der Entladungsbahn übereinstimmt, folgt, daß die Strahlung des Metalldampfes zum größten Teil nicht unmittelbar durch die elektrische Entladung hervorgerufen wird, sondern, daß es im wesentlichen die Strahlung einer hocherhitzten Gasmasse ist. Bei den Funkenlinien wird ein Teil der Atome in Ionen umgewandelt, das heiße Ionengas strömt von den Elektroden fort und sendet dabei die Funkenlinien aus. Die Ionen verschwinden allmählich durch Wiedervereinigung, es bleiben die neutralen Atome zurück, welche die Atomlinien ausstrahlen. Der Vorgang ist den chemischen Vorgängen in wäßriger Lösung durchaus analog. In ihnen werden durch den chemischen Vorgang hochwertige Metall-Ionen, die in der wäßrigen Lösung natürlich als komplexe Sauerstoffsäuren bezw. -salze vorliegen, reduziert zu niederwertigen und weiter reduziert zum Atom bezw. Molekül. Jede dieser Stufen oder Übergänge ist mit einer Energieabgabe verbunden und kann somit analytisch ausgewertet werden.

Bezüglich der Forderung eines möglichst gleichmäßigen Abfunkens der Elektroden erweisen sich cylindrische Formen mit ebenen, kreisrunden Endflächen als die geeignetsten. Der Flächendurchmesser soll 3 mm betragen. Die Elektroden lassen sich auf einer Drehbank herstellen, auch ist das Verhältnis der Randteile zur Innenfläche so günstig wie möglich. Bei Stahlelektroden empfiehlt sich ein kurzes Ausglühen namentlich der Cylinderfläche in einer Bunsenflamme, um eine stärkere Oxydhaut zu bekommen, welche das Klettern des Funkens an dieser behindert, so daß er nur auf der Stirnfläche arbeitet. Zur geeigneten Elektrodenform gehört aber auch die geeignete Entladung nach Kapazität und Selbstinduktion. Welches diese ist, wird die Beobachtung des Funkens selbst, sein Wechseln auf der Oberfläche und vor allem das Bild der abgefunkten Oberfläche ergeben.

Betrachtet man den sogenannten Abfunkeffekt als eine mit der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode verbundene Erscheinung, so lassen sich drei Abschnitte unterscheiden, die zeitlich aufeinander folgen und durch die Beobachtung von ΔS ermittelt werden können. Der erste derselben, charakterisiert durch einen starken Abfall der ΔS-Werte, entspricht einer Freilegung des Materials von allen Veränderungen, welche es durch die Vorbehandlung der Probe, ihre Bearbeitung erfahren hat. Es folgt ein zweiter Teil, der durch eine gewisse Konstanz der ΔS-Werte gekennzeichnet ist, also einem Abfunkgleichgewicht entspricht. Der dritte Teil, der nun durch ein Abfallen der ΔS-Werte zu erkennen ist, wird durch äußere Momente, Schmelzen durch Erwärmen, Verschlacken durch Oxydation, Fraktionierung usw. hervorgerufen. Es wird sich

somit diese Folge von Änderungen, über die bei jeder Belichtung gemittelt wird, an jeder Stelle der Oberfläche abspielen, auf welche der Funke genügend lange und oft trifft. Es ist somit notwendig, die ΔS-Werte nicht nur auf eine gewisse Zeit zu beziehen, sondern auf die Zeit je Oberflächeneinheit — t/*qmm*[1]) —. Man kann also von einer Funkendichte sprechen, die um so größer ist, je kleiner die Oberfläche, und die deshalb gegeben ist, weil bei Anwendung von Wechselstrom in der Feußnerschen Apparatur 100 Funken je Sekunde übergehen. Sie ist für die Dauer des Abfunkgleichgewichts auch ein Ausdruck für die vergaste Menge. Die Vorfunkzeit ist also für jedes Material spezifisch und von der Elektrodenoberfläche abhängig. Je kleiner diese ist, um so weniger wird sie sich bemerkbar machen. Tritt hingegen der äußere Einfluß leicht an das Material heran, so wird es sich empfehlen, die Funkendichte möglichst klein zu halten. In vielen Fällen erfordern aber solche Elektroden eine unverhältnismäßig große Vorfunkzeit. Dann empfiehlt es sich zunächst, mit einer kräftigen Entladung vorzufunken, etwa durch Anwendung der sogenannten Absorptionsschaltung der Feußnerschen Apparatur. Dieses Vorgehen wird ebenfalls empfohlen von einem ungenannten Verfasser eines Berichtes des Instituts für technische Physik in Sao Paulo an Stählen. Die Abfunkkurven sind übrigens für die verschiedenen Linienpaare nicht die gleichen, sondern von der Anregung abhängig, und schließlich ist die spektrale Verteilung an verschiedenen Stellen im Raum zwischen den Elektroden verschieden und ändert sich auch verschieden, was man leicht durch besondere Abbildung des Funkens auf dem Spalt (Zwischenabbildung) feststellen kann.

Am Beispiel einer Hydronaliumlegierung 9 mit 8,2% Mg wird gezeigt, daß im Gegensatz zu Ergebnissen einer Untersuchung von W. Seith und A. Beerwald[2]) die Meßwerte vom Gefüge der Probe unabhängig gefunden werden können, wenn die richtigen Versuchsbedingungen angewendet werden. Es können somit die Schwierigkeiten und die Inhomogenität durch das krystallographische Gefüge überwunden werden. Erst nach längerem Abfunken ist eine gewisse Gefügeabhängigkeit festzustellen. A. Schleicher.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann.

Indium. Die bogenspektroskopische Bestimmung von Indium und dessen Vorkommen zusammen mit Zinn und Silber ist das Thema einer Arbeit von F. M. Brewer und E. Baker[3]).

Indium ist wegen seines seltenen Vorkommens in der Natur bisher analytisch wenig bearbeitet worden. Erst in neuester Zeit gelang es, mit

[1]) Siehe auch O. Schließmann und K. Zänker, a. a. O. — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **43**, 342 (1937). — [3]) Journ. of Chem. Soc. (London), 1936, II, S. 1286.

Hilfe des Spektrographen die indiumführenden Mineralien und chemischen Produkte genauer auf Indium zu untersuchen. Es ist gelungen, das Indium anzureichern und auf diese Weise die Spektren der Muttersubstanzen so zurückzudrängen, daß die Linien des Indiums eindeutig sichtbar wurden. An indiumführenden Mineralien sind neben der Freiburger Zinkblende noch andere Blenden bekannt, besonders solche, die Cadmium und Gold enthalten, ferner Zinkcarbonate, Zinn-, Mangan- und Eisenerze; von letzteren ist besonders der Chalcopyrit ($Cu_2Fe_2S_4$) zu erwähnen.

Für die Erkennung des Indiums wurden die Mineralien in einem Bogen zwischen reinem Eisen mittels des Spektroskops von A. Hilger, Ltd. verdampft, wobei die leicht sichtbare Linie bei 4511 Å auftrat. Für die photographischen Arbeiten wurde ein Quarz-Spektrograph von L. Bellingham und F. Stanley mit Hilger-Acheson-Graphitelektroden benutzt. Die mengenmäßige Bestimmung des Indiums erfolgte nach der

Sichtbarkeit der Indiumlinien.
S = stark, M = mittelstark, N = schwach, NN = sehr schwach.

Reines Indium						Indium bei Gegenwart von überschüssigem Zinn						
λ. Å	Indium γ					λ. Å	Indium γ					
	1000	100	10	1	0,1		1000	100	10	1	0,1	Nächste Sn-Linie
4511,37	S	S	M	M	NN?	4511,37	S	S	M	N	NN?	4525
4101,82	S	M	M	M	NN	4101,82	S	M	M	NN	—	3801
3258,55	M	M	M	N	—	3258,55	M	N	N	N	—	3262
3256,03	S	S	M	M	N	3256,03	M	M	M	N	NN?	3262
3039,36	S	M	M	N	NN	3039,36	M	M	M	N?	—	3034
2957,14	M	M	N	—		2932,62	M	N	N	—	—	2913
2932,62	S	M	N	N		2837,01	N	N	—	—	—	2840
2837,01	M	N	N			2775,35	S	N	N	—	—	2779
2775,35	N	N	NN			2753,98	M	N	N	—	—	2779
2753,98	M	N	N			2714,00	M	NN	—	—	—	2707
2714,00	M	N	—			2601,90	M	—	—	—	—	2594
2710,31	S	M	N			2560,22	M	N	NN	—	—	2558
2601,90	M	N	—									
2560,22	S	M	NN									
2522,99	M	N										
2468,01	M	N										
2460,06	M	N										
Indium bei Gegenwart von überschüssigem Silber												
4511,37	S	S	M	—								
4101,82	M	M	—	—								
3258,55	S	M	N	—								
3256,03	S	M	M	M								
3039,36	S	S	N	N								
2932,62	S	M	—	—								

Methode der letzten Linien, wodurch die rasche Untersuchung einer großen Menge von Mineralien ermöglicht wurde. Die Vergleichsnormen wurden hergestellt durch Auflösen einer 10%igen Indium-Silberlegierung in Salpetersäure, Ausfällung des Silbers als Chlorid und entsprechende Verdünnung der erhaltenen Indiumlösung. Von diesen Lösungen wurde jeweils 0,1 *ccm* entsprechend 1000 bis 0,1 γ Indium auf den Elektroden verdampft; die Spektrogramme wurden auf einer gewöhnlichen Ilford-Spezialrapidpanchromat-Platte aufgenommen. Die Belichtung betrug 15 Sekunden, die Bogenspannung 100 bei max. 3 Amp.

Die Gegenwart von Silber scheint die Indiumlinien abzuschwächen (siehe die tabellarische Zusammenstellung S. 42). Möglicherweise wurde diese Wirkung aber durch die Bildung von nichtflüchtigem Indiumoxyd beim Verdampfen der reinen salpetersauren Indiumsilberlösung bedingt. Auch Zinn, das den Versuchslösungen als ZinnII-chlorid zugefügt war, beeinflußte merklich die hervortretendsten Indiumlinien, während Kupfer, Blei, Zink, Eisen oder Gallium von geringerem Einfluß waren.

Die in dem Original enthaltenen, von den Verfassern mit einer großen Anzahl von Mineralien auf spektroskopischem Weg zunächst ermittelten Indiumzahlen tragen nur informatorischen Charakter. Zu einer genauen Indiumbestimmung waren Anreicherungen notwendig, die von den Verfassern in einer weiteren Arbeit[1]) unter dem Titel: Die Extraktion von Indium aus Cylindrit, Chalcopyrit und metallischem Zinn beschrieben werden.

Bei der Trennung des Indiums von viel Zinn schien die Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff bei bestimmten Salzsäurekonzentrationen brauchbar zu sein. Je 1 *g* des indiumhaltigen Zinns wurde in konz. Salzsäure gelöst, auf eine Acidität von 0,2 n verdünnt und entweder direkt oder nach vorheriger Oxydation des Zinns mit Schwefelwasserstoff gefällt; die Niederschläge wurden mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Die Filtrate wurden dann nach Zugabe von einigen *mg* Natriumchlorid zur Trockne verdampft. Die Fällung als Stannosulfid war nicht brauchbar, da der Sulfidniederschlag noch Indium enthielt, dagegen war der Stannisulfidniederschlag spektroskopisch frei von Indium und der Abdampfrückstand zeigte die Linie 4511 Å stärker als das Originalzinn. Bei einer Wiederholung des letzteren Versuchs mit 10 *g* Zinn wurde der Abdampfrückstand des Filtrates in Salzsäure gelöst und die Lösung nach Zusatz von einigen *mg* Aluminiumnitrat mit Ammoniak gefällt. Dieser Niederschlag war als oxydische Form ungeeignet, weshalb er wieder in Salzsäure gelöst, die Lösung konzentriert und der Abdampfrückstand davon spektroskopiert wurde. Die Indiumlinien traten hier sehr stark hervor, zusammen mit Linien von Natrium, Calcium, Magnesium und Spuren von Kupfer. Ein weiterer Versuch mit 500 *g* Zinn war sehr langwierig und der voluminöse Zinnsulfidniederschlag war außerdem nicht ganz frei von Indium.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Trennung des Indiums von viel Zinn durch Destillation der Chloride ausgeführt, denn das Indium-

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1936, II, S. 1290.

chlorid hat den Siedepunkt 440° C, während Stannichlorid schon bei 114,1° C flüchtig ist. In einem Destillationskolben wurden 300 *g* Zinn mit Chlorgas behandelt; das entstandene Stannichlorid wurde entsprechend abdestilliert, der schließlich verbliebene geringe Destillationsrückstand in konz. Salzsäure gelöst und diese Lösung auf 10 *ccm* gebracht, worauf 4mal hintereinander auf das Zehnfache verdünnt wurde. Je 0,1 *ccm* dieser Lösungen wurde dann auf der Graphitelektrode verdampft; dann wurde spektrographiert und mit genormten Spektren verglichen. Dabei war die Linie 3256 noch bei der dritten der Lösungen deutlich sichtbar, während sie bei der vierten ausblieb. Da noch relativ viel Zinn zugegen war, ergab die Prüfung hier einen annähernden Gehalt von 1 γ Indium in 0,1 *ccm* der dritten Lösung, entsprechend einem Gehalt von 0,003% Indium im Originalzinn.

Die Vorbehandlung von Chalcopyrit und die Trennung des Indiums von Eisen. Die Trennung des Indiums von Eisen sollte nach den Angaben von F. C. Mathers[1]) gelingen durch Fällung des Eisens (und auch des Kupfers) mit Nitroso-β-naphthol. Es wurde deshalb 1 *g* feinst geriebener Chalcopyrit in Königswasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entstand, der dann mit der geringst möglichen Menge Salzsäure wieder aufgelöst wurde. Hierzu wurde eine Auflösung von 4 *g* Nitroso-β-naphthol in 200 *ccm* 50%iger Essigsäure gegeben und über Nacht stehen lassen. Der abfiltrierte Niederschlag wurde zuerst mit 50%iger Essigsäure und dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Nach dem Verkohlen des Eisenkomplexes enthielt jedoch der Rückstand noch viel mehr Indium als Mathers angegeben hatte, weshalb sich dieser Weg als ungeeignet zur Abtrennung von wenig Indium von viel Eisen erwies. Auf Grund dieser Erfahrungen können Eisenerze als Indiumquelle kaum angesehen werden. Die Nitroso-β-naphtholmethode wurde aber später bei der Anreicherung des Indiums aus Cylindrit in Anwendung gebracht, der nach den Angaben der Verfasser etwa 39 % Pb, 21 % Sn, 8 % Sb und 24 % S enthielt.

Um das Verhalten des Indiums bei der Bearbeitung des Cylindrits kennen zu lernen, lösten die Verfasser 1 *g* davon in 15 *ccm* Salzsäure. Die Lösung wies nur etwas Kieselsäure auf und enthielt kein zweiwertiges Zinn. Sie wurde filtriert, bis zur Acidität von 2 n verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der entstandene Niederschlag von Blei-, Antimon- und Zinnsulfid wurde abfiltriert und ausgewaschen; er war indiumfrei. Filtrat und Waschwasser wurden auf 130 *ccm* verdünnt und nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der neu entstandene Sulfidniederschlag wurde abfiltriert und spektroskopiert; da er noch Indium in bemerkenswerten Spuren enthielt, wurde er nochmals gefällt und war dann frei von Indium. Alle Filtrate und Waschwasser wurden auf 10 *ccm* eingeengt. Es schieden sich dabei wenige Krystalle von wasserhaltigem Zinnchlorid aus, die entfernt wurden; eine weitere geringe Menge wurde

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 209 (1908).

später noch entfernt. Der schließlich erhaltene braune Rückstand wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung nach entsprechender Verdünnung spektrographiert. Da die Indiumlinien stärker abfielen als dies bei der vorherigen spektroskopischen Prüfung der Fall war, wurde zur Vermeidung eines Einflusses von beigemengtem Zinn das Indium schließlich auf Aluminiumhydroxyd abgeschieden, dieses in Salzsäure gelöst und die Lösung erneut geprüft. Es wurden etwa 0,125 *mg* Indium festgestellt, entsprechend 0,1% Indium im Mineral.

Von einer größeren Probe des Minerals wurden 100 *g* ausgelesen, die weniger Cylindrit enthielten, als durchschnittlich im Mineral vorhanden war. Die Substanz wurde fein gerieben und einige Stunden auf dem Wasserbad mit 500 *ccm* Salzsäure und einigen *ccm* Brom digeriert. Nach dem Abkühlen wurden die abgeschiedenen Bleichloridkrystalle abfiltriert und nochmals mit Salzsäure behandelt. Das Hauptfiltrat wurde auf 150 *ccm* konzentriert und von dem weiter ausgefallenen Bleichlorid befreit. Dieses enthielt bei spektroskopischer Prüfung nur noch eine sehr geringe Spur von Indium, die aber auch von anhängender Mutterlauge stammen konnte. Die von der größten Menge Blei befreite Lösung wurde jetzt auf einen Salzsäuregehalt von 3 n gebracht und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Sulfidniederschlag war praktisch frei von Indium. Anscheinend wurden mehrere Schwefelwasserstoff-Fällungen ausgeführt, die aber nicht angegeben sind (W. M. H.), denn es heißt jetzt: die vereinigten Filtrate von den Schwefelwasserstoff-Fällungen wurden bis zu einem stark braunen Syrup eingedampft und dessen Lösung quantitativ spektrographiert. Es wurde 0,1—1 *g* Indium angezeigt neben viel Zink, dessen Linien 4682, 4722 und 4811 Å sehr stark waren.

Aus dieser salzsauren Endlösung wurde das Indium zusammen mit Eisen und etwas Zink durch Zugabe von Ammoniak ausgefällt und abfiltriert. Im Filtrat entstand beim Stehen noch eine geringe Nachfällung von Eisen, die bei spektroskopischer Prüfung nur noch eine geringe Spur Indium enthielt. Der Hauptniederschlag wurde in Salzsäure gelöst und diese Lösung nach Neutralisation mit Nitroso-β-naphthol gefällt. Die Eisenkomplexverbindung wurde abfiltriert und die in dem geräumigen Filtrat befindliche große Menge Nitroso-β-naphthol durch Extraktion mit Benzin entfernt. Beim Eindampfen des Filtrates zeigte es sich, daß der Abdampfrückstand noch eisenhaltig war. Er wurde deshalb von dem Rest der organischen Substanz durch Behandlung mit Benzin befreit; durch Zugabe von konz. Ammoniak wurde das beigemengte Zink in Lösung gebracht und aus dem Rückstand das Indium von dem Eisen durch die Sulfitfällung nach K. J. Bayer[1]) getrennt. Bei Überführung der Sulfitfällung in Sulfide zeigte die dunkle Farbe des Niederschlags die Anwesenheit von noch etwas Eisen an, das bei der Fällung aus schwach essigsaurer Lösung zusammen mit dem Indiumsulfid als Ferrosulfid mitgefallen war. Dieses konnte aus dem Indiumniederschlag durch vorsichtige Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd bis zum Verschwinden der

[1]) Ann. der Chem. **158**, 372 (1871).

Dunkelfärbung infolge Bildung von Ferriacetat entfernt werden. Das erhaltene reine Indiumsulfid enthielt nur noch Schwefel, dessen Hauptmenge durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff beseitigt wurde, während der geringe Rest durch schwaches Glühen entfernt wurde. Das Endgewicht des Indiumsulfids betrug jedoch nur 0,0185 *g*, d. h. nur etwa ein Zehntel der spektrographisch festgestellten Menge. Der Rest des Indiums wurde hauptsächlich in dem großen Nitroso-β-Naphtholniederschlag ermittelt. Er war aber erst erfaßbar, nachdem der Niederschlag verglüht und der kohlige Rückstand mit Säure ausgezogen worden war.

Nach diesen analytischen Erfahrungen wurde der Rest des Musters, das reicher an Cylindrit war, einer anderen Behandlung unterworfen. Nach Lösung der Probe mit Salzsäure usw. und Fällung der Lösung mit Schwefelwasserstoff wie vorher wurde das Filtrat vom Sulfidniederschlag nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit konz. Ammoniak übersättigt, wodurch das Zink entfernt wurde. In der Lösung des Hydroxydniederschlags wurde das Eisen durch die Bisulfittrennung, die wiederholt werden mußte, vom Indium getrennt. Dieses enthielt zwar noch ein wenig Eisen, das aber bei der nachfolgenden Fällung des Indiums mit Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung nicht mit ausfiel. Es wurden schließlich aus 269 *g* Rohmaterial 0,2048 *g* Indiumsulfid erhalten, die nach der spektrographischen Prüfung außer geringen Spuren von Calcium, Eisen und Zink keine anderen Verunreinigungen enthielten.

W. M. Hartmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

P. Haas.

Mikro-Elementaranalyse. F. C. Silbert und W. R. Kirner[1]) gestalten die auf dem Prinzip von M. Dennstedt beruhende Makrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach M. Falkov und G. W. Raiziss[2]) zu einer Mikromethode um und ändern sie in dem Sinne ab, daß nicht nur reine organische Arsen-, sondern auch Phosphor-, Antimon-, Wismut- oder Zinnverbindungen sowie Kohlen, die Antimon oder Phosphor enthalten, analysiert werden können. Das elektrisch geheizte Verbrennungsrohr enthält eine modifizierte Preglsche Universalfüllung, und zwar, vom Schnabel angefangen, zunächst Asbest, dann 3 *cm* Bleidioxyd, Bremspfropfen, 4 *cm* Silberwolle, Asbest, 14 *cm* Bleichromat-Kupferoxyd, ferner einen 3 *cm* langen, dicht passenden, innen mit einer dünnen Asbestschicht gefütterten Cylinder aus Platindrahtnetz (200 Maschen/engl. Zoll), der mit gekörnter Mennige gefüllt ist[3]). Die Mennige wird durch Glühen von Bleidioxyd Merck p. a. (gekörnt nach Pregl) im Sauerstoffstrom in einem Mikroverbrennungsrohr hergestellt, das in einem elektrischen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 353 (1936). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 998 (1923); vergl. diese Ztschrft. **69**, 136 (1926). — [3]) Zeichnung im Original.

Verbrennungsofen erhitzt wird. Auf den Cylinder folgen ein 1 *cm* langer Pfropfen aus Platindrahtnetz und ferner 1 *cm* Silberwolle. Der Abstand vom Ende der Silberwolle bis zum Schiffchen beträgt 4 *cm*. — Ausführung: Die Proben werden wie üblich verbrannt; Absorptionsmittel sind Dehydrit und Ascarit. Bei Phosphorverbindungen scheidet sich knapp vor dem Eintritt des Rohres in den elektrischen Ofen Kohle ab, die durch starkes, ringförmiges Erhitzen mit einer offenen Bunsenflamme entfernt wird. Antimon-, Wismut- und Zinnverbindungen erzeugen einen weißen Beschlag im Verbrennungsrohr, der auch durch starkes Erhitzen nicht entfernt werden kann. Die Oberfläche der Mennigefüllung ist schon nach einigen Analysen von organischen Metallverbindungen stark verändert. Auch das Platin irisiert dann bläulich. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte der Arsen-, Antimon- und Bleiverbindungen stimmen auf etwa 0,1%, die der Wismut- und Zinnverbindungen auf etwa 0,2% mit den theoretischen überein.

Die mikroanalytische Bestimmung des aktiven Wasserstoffs organischer Stoffe im Stickstoffstrom nach H. Roth[1]) wird von A. Soltys[2]) weiter entwickelt und mit einer Messung des verbrauchten Grignardreagenses verbunden, die eine vereinfachte Mikroausführung des Verfahrens von E. P. Kohler, J. F. Stone und R. C. Fuson[3]) darstellt. Die Methode macht überdies auf Atomgruppen aufmerksam, die wohl Reagens verbrauchen, aber dabei kein Methan entwickeln[4]), und sie gestattet, diese Atomgruppen quantitativ zu bestimmen. Das Verfahren eignet sich auch für das Studium der Reaktionen von Methylmagnesiumjodid mit bestimmten Körperklassen.

Erfordernisse. 1. Stickstoff: Zur Herstellung des Reagenses und zur eigentlichen Bestimmung wird 99,9%iger Stickstoff (zur Glühlampenfüllung) verwendet, der aus der Bombe mittels Nadelventils entnommen und durch eine Ventilflasche mit Quecksilber, durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und ein halb mit Chlorcalcium, halb mit Anhydron gefülltes U-Rohr geleitet wird. Ein minder reiner käuflicher Stickstoff müßte vorher nach H. Roth[5]) gereinigt werden. 2. Lösungsmittel: a) Am allgemeinsten anwendbar ist Anethol (FP 22°), dessen Reinigung durch Destillation im Original beschrieben ist. Es wird über Kalium aufbewahrt und zur Analyse verflüssigt, z. B. durch Einstellen in warmes Wasser. b) Anisol löst weniger gut als (a). c) Pyridin, das beste Lösungsmittel, ist schwer auf den erforderlichen Reinheitsgrad zu bringen; es wird bei Zuckerarten und ähnlichen Substanzen verwendet. Sehr schwer lösliche Stoffe lösen sich oft in einer Mischung von Pyridin und Anethol[6]) (1:5)[7]) [8]). d) Amyläther wird

[1]) Mikrochemie **11**, 140 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 362 (1934). Siehe auch Phyllis May Marrian und G. F. Marrian, Biochemical Journ. **24**, 746 (1930); vergl. diese Ztschrft. **100**, 436 (1935). Dort ist älteres Schrifttum angegeben. — [2]) Mikrochemie **20**, 107 (1936). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, II, 3181 (1927). — [4]) Z. B. Carbonylverbindungen, Nitroverbindungen, Ester. — [5]) a. a. O. — [6]) Weniger gut ist Anisol. — [7]) L. Krellwitz, Dissertation, Freiburg i. Br. 1914, S. 30. Siehe auch H. Roth, a. a. O. — [8]) Vorbereitung von (b) und (c) wie bei H. Roth, a. a. O.

wie (a) gereinigt und über Natrium in gut verschlossenem Gefäß aufbewahrt. e) Destilliertes Anilin. 3. Das Grignardreagens wird in einem 200 *ccm*-Rundkölbchen mit eingeschliffenem Kühler und Einleitungsrohr[1]) im Stickstoffstrom hergestellt, was im Original ausführlich beschrieben ist. Nach 12stündigem Stehen wird in einer Probe des frisch bereiteten Reagenses eine vorläufige Gehaltsbestimmung ausgeführt. Das Reagens soll 0,4 bis 0,5 n sein[2]) und wird in unten beschriebener Weise in das Vorratsgefäß des Bestimmungsapparates gebracht.

Apparat[3]). Das Reaktionskölbchen A (Abb. 3, S. 49) sitzt mit Federklammerschliff am Apparat; ein zweites Kölbchen ist beigegeben. In den Schliff S mündet ein Capillarrohr K ein. Das in die Mitte des Schliffkopfes eingeschmolzene, vom Dreiwegehahn H abwärts führende Rohr endet 5 *mm* unter dem Rande von S. K führt über einen Druckschlauch zur Gasbürette. H gestattet, abwechselnd die Verbindung der in 0,02 *ccm* geteilten Büretten B_1 (1 *ccm*) und B_2 (2 *ccm*) mit dem Kölbchen herzustellen. B_1 endet oben frei mit trichterförmigem Ende. B_2 und Reagens-Vorratsgefäß V bilden zusammen eine automatische Bürette. Der Dreiwegehahn G schließt die automatische Bürette vom übrigen Apparat ab. Die auch am blinden Arm in 0,02 *ccm* geteilte Gasbürette faßt 7 *ccm*. Apparat und Gasbürette sind an einem Gestell befestigt, dessen mittlere Stange auch eine Schüttelvorrichtung trägt, die durch eine Wasserstrahlpumpe angetrieben wird. Vor einer Ablesung wird das Schwungrad auf kurze Zeit angehalten. Eine zweite Stange des Gestells trägt die Niveaubirne und ist durch einen Trieb verstellbar. Der trockene Stickstoff tritt bei M ein.

Einfüllen des Reagenses. Nach scharfer Reinigung[4]) und Trocknung des Apparates werden die Hähne E, F, G mit einem Gemisch von gleichen Teilen Vaselin und Lanolin, H mit möglichst wenig „Autodag[5])" geschmiert und eingesetzt. E, F, G, H werden in Stellung I (Abb. 3, S. 49) gebracht und A wird angeschlossen. S wird nur am oberen Rand mit Vaselin-Lanolin geschmiert. Man leitet 10 min lang Stickstoff durch den Apparat (etwa 50 *ccm*/min). Durch einen Trichter, dessen gebogener Hals etwas Glaswolle enthält, werden höchstens 50 *ccm* Reagens durch O in V unter Stickstoffdurchleitung so eingefüllt, daß der Trichter immer gefüllt bleibt. Nachher setzt man den nur am Griffende mit Lanolin-Vaselin gefetteten Federklammer-Glasstopfen in O ein. H wird entgegen dem Uhrzeiger in Stellung III gebracht. Das eingefüllte Reagens muß sich bis zu seiner Gehaltsbestimmung einige Stunden klären. Nun ist der Apparat für etwa 50 Bestimmungen bereit und stets gebrauchsfertig.

Bestimmung des Blindwertes. Hahnstellungen: E, F, G:I; H:III. In das bei 100° im Block (siehe unten) getrocknete, noch warme A bringt man mit einer bei 100° getrockneten, noch warmen Pipette 0,5 *ccm* Lösungsmittel (z. B. Anethol) und schließt A an. Es taucht in Wasser von Zimmertemperatur. Nach 8 min langem Durchleiten von Stickstoff wird B_2 mit Reagens gefüllt, indem bei hochstehender Birne H und G

[1]) Zeichnung im Original. — [2]) Wenigstens 0,3 n. — [3]) Bei P. Haack, Wien IX. (ges. gesch., Patent angemeldet). — [4]) Auch Hähne und Schliffe sind zu reinigen! — [5]) Cylinderöl mit 15% kolloidalem Graphit.

in Stellung II gebracht werden. Sobald in V der Höchstdruck erreicht ist[1]), wird zuerst G, dann H (entgegen dem Uhrzeiger) auf Stellung III gestellt. Nachdem sich die Bürette etwas über die Nullmarke gefüllt hat, läßt man das Reagens durch Drehen von G in Stellung I bis zur Nullmarke zurückfließen[2]). Man stellt dann G und F auf I, H auf III. Nachdem der Stickstoff im ganzen 10 min hindurchgestrichen ist, bringt man das Quecksilber auf die Nullmarke, F und H in Stellung II. Die Birne wird etwa 10 *cm* gesenkt und H in Stellung I (im Sinne des Uhrzeigers) gedreht, bis ungefähr 0,5 *ccm* Reagens in A eingelaufen sind. Man

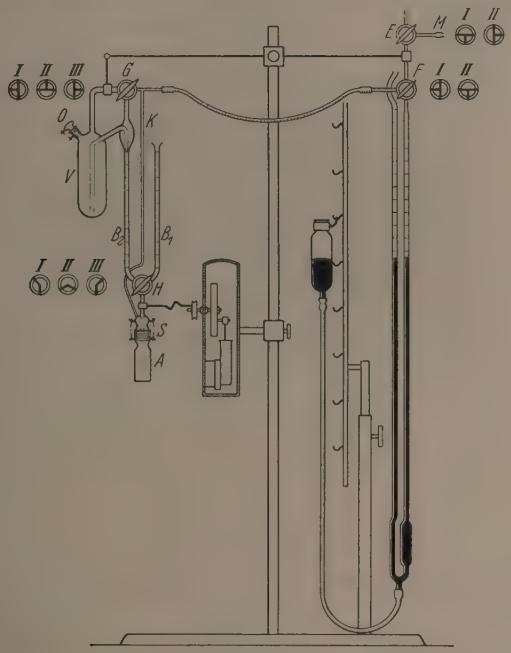


Abb. 3.

dreht H sofort zurück, schüttelt 5 min und liest dann B_2 und die Gasbürette ab. Die Differenz entspricht dem Blindwert. Er soll bei Verwendung jedes der Lösungsmittel nicht über 0,2 *ccm* betragen. — Bestimmung der Stärke des Reagenses. A wird in siedendes Wasser getaucht und 5 min geschüttelt, dann 10 min in zimmerwarmem Wasser gekühlt; sodann wird die Gasbürette wieder abgelesen. Beim Erwärmen des Kölbchens ist die Birne so weit zu senken, daß ein Unterdruck von einigen Kubikzentimetern entsteht. B_1 wird mit Anilin gefüllt und der Stand von B abgelesen. Durch Drehen von H in Stellung II bei gesenkter

[1]) Aus der Ventilflasche entweicht Stickstoff. - [2]) Handgriffe bei sehr vollem Vorratsgefäß siehe im Original.

Birne läßt man 0,6—0,9 *ccm* Anilin in A ein und schüttelt 5 min. Von dem jetzt an der Gasbürette abgelesenen Volumen wird die Menge Reagens und Anilin abgezogen, um die vom Reagens entwickelte Methanmenge zu erhalten. Die Stärke des Reagenses wird nach einigen Wochen kontrolliert; sie kann auch durch die Methanmenge in Kubikzentimetern (0^0, 760 *mm*) ausgedrückt werden, die von 1 *ccm* Reagens entwickelt wird. Reinigung und Vorbereitung des Apparates zur Bestimmung sind im Original beschrieben. Hier sei nur erwähnt, daß A bei 100^0 in einem modifizierten Block von A. A. Benedetti-Pichler[1]) getrocknet wird. Er ist an seitlichen Scharnieren aufklappbar. Die weite zentrale Längsbohrung nimmt A auf, je eine enge Längsbohrung das Thermometer und die Pipette, durch die man Luft saugt. In eine weite Bohrung am Oberteil des Blocks kann man A stellen, um eine Substanz in der Wärme zu lösen.

Bestimmung. In ein Wägeröhrchen wird so viel Substanz eingewogen[2]), daß etwa 1 *ccm* Methan entwickelt wird. Man geht weiter vor wie bei der Blindwertbestimmung, nur füllt man B_2 nach 10 min anstatt 8 min mit Reagens. Zieht man vom abgelesenen Stand den Blindwert und die Menge des zugesetzten Reagenses ab, so erhält man die von der Substanz entwickelte Methanmenge. Nun wird A in siedendes Wasser gestellt, ein Unterdruck von 5 *cm* erzeugt, 10 min geschüttelt und ebenso lange mit Wasser von Zimmertemperatur gekühlt. Eine Ablesung der Gasbürette ergibt die in der Wärme gebildete Methanmenge. Man füllt B_1 mit Anilin, läßt 0,7 *ccm* davon in A ab und schüttelt bei gesenkter Birne. (Abgelesene Volumvermehrung) — (Anilinzusatz in Kubikzentimetern) + Blindwert = die dem unverbrauchten Reagens entsprechende Methanmenge. Eine vollständige Analyse dauert etwa 1 Stde. P. Haas.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Elisabeth Drexler.

Über die argentometrische Formaldehydbestimmung berichten J. A. Fialkow und S. D. Schargorodski[3]). Von den Verfassern wurde die Reaktion zwischen Formaldehyd und ammoniakalischer Silberoxydlösung in Abhängigkeit von der Temperatur, der Reaktionsdauer, der Konzentration der Komponenten und von dem Zusatz von Natronlauge näher untersucht. Dabei zeigte sich, daß ein Überschuß an Ammoniak die Reaktion dann beeinträchtigt, wenn die Vermischung der Reaktionskomponenten in der Art vorgenommen wird, daß der Formaldehyd zur ammoniakalischen Silberoxydlösung zugesetzt wird. Ferner wurde festgestellt, daß die Oxydation in verdünnteren (0,05 n-)Lösungen vollständiger verläuft als in konzentrierteren (0,25 n-), und daß bei ungenügenden Ammoniakmengen der Formaldehyd teilweise bis zum Kohlendioxyd oxydiert wird.

[1]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 6 (1929); vergl. diese Ztschrft. **88**, 132 (1932). — [2]) Meist etwa 5 *mg*. — [3]) Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. **1**, 209 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1067 (1935).

Während die Verlängerung der Reaktionsdauer von 30 bis zu 140 min die Oxydation nur wenig beeinflußt, wird sie beschleunigt und vollständig, wenn man am Rückflußkühler auf Siedetemperatur erhitzt. Ferner wird die Reaktion sehr beschleunigt, wenn man Silbernitrat mit Natronlauge versetzt, darauf bis zur vollständigen Lösung des Silberoxyds Ammoniak und nun zu dieser Lösung den Formaldehyd zugibt. Außerdem läßt sich eine quantitative Oxydation dadurch erreichen, daß man Silbernitrat- und Formaldehydlösung vermischt und darauf 0,5 n-Ammoniaklösung in kleinen Portionen während 5 min zugibt, und zwar so viel, daß auf 1 Mol. Silbernitrat 2—3 Mol. Ammoniak kommen. Bei dieser Ausführung der Reaktion wird der Formaldehyd in 15—25 min quantitativ zu Ameisensäure oxydiert. Elisabeth Drexler.

Für die Bestimmung von Formaldehyd als Hexamethylentetramin unter Rücktitration des Ammoniaks geben Joan H. Norris und G. Ampt[1]) verschiedene besonders geeignete Indikatoren an. Dies sind Rosolsäure und Lackmus, vor allem aber Bromthymolblau und Kresolrot. Elisabeth Drexler.

Über den Nachweis von Methylglyoxal sowie über die Ozonspaltung des Kautschuks berichten R. Pummerer, G. Matthäus und L. Socias-Viñals[2]).

Die Verfasser befassen sich eingehend mit der Frage, ob bei der Ozonspaltung des Kautschuks Methylglyoxal entsteht. Dies ist eine Frage, die für die Klärung der Konstitution des Kautschuks von großer Wichtigkeit ist. Als C. Harries kein Methylglyoxal fand, wurde von ihm angenommen, daß die Isopentenreste im Kautschuk ringförmig gebunden sind. Da aber Viscositätsmessungen von G. Staudinger sowie Beobachtungen, die G. Scheibe und R. Pummerer an den Absorptionsspektren von Kautschuk anstellten, dafür sprechen, daß das Kautschukmolekül aus einer sehr langen offenen Kette von Isopentenresten (vermutlich 500—2000) besteht, handelt es sich darum, eine Methode zu finden, mit der auch sehr kleine Mengen Methylglyoxal nachgewiesen werden können; denn bei der Ozonspaltung des Kautschuks müßte sich aus der endständigen Isoprengruppe Methylglyoxal bilden. Die Ausbeute an Methylglyoxal würde also Schlüsse auf die Länge der Ketten erlauben.

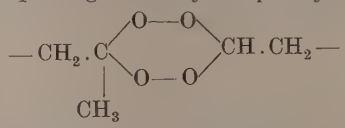
So suchten die Verfasser eine Methode, nach der sehr kleine Mengen Methylglyoxal neben Lävulinaldehyd, Acetaldehyd und Formaldehyd quantitativ bestimmt werden können. Obwohl Dinitrophenylhydrazin das beste Mittel ist zur quantitativen Bestimmung von Methylglyoxal, war es in diesem Falle ungeeignet, da sich wohl das Dinitrophenylhydrazon von Acet- und Formaldehyd, nicht aber dasjenige von Lävulinaldehyd vom Dinitrophenylosazon des Methylglyoxals durch Extraktion mit heißem Alkohol im Soxhletapparat trennen läßt.

Die von Neuberg empfohlene Fällung als Methylglyoximnickel ist bei der starken Verdünnung der vorliegenden Lösungen ebenfalls ungeeignet.

[1]) Soc. chem. Ind. Victoria **33**, 801 (1933); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2709 (1935). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **69**, 170 (1936).

Dagegen erwies sich als sehr brauchbar die schon von L. Wolff[1]) und J. Meisenheimer[2]) benutzte Fällung als Disemicarbazon. Die Methode erzielt bei Konzentrationen von 1 *mg/ccm* über 91% Ausbeute und ermöglicht noch den Nachweis von 37 γ/*ccm*. Zur Identifizierung wird das Disemicarbazon des Methylglyoxals durch Erwärmen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 17%iger Schwefelsäure in das 2,4-Dinitrophenylosazon übergeführt. Dieses zeigt blauviolette Lösungsfarbe in alkoholischer Kalilauge sowie charakteristische Krystallform und Löslichkeit. Nach dieser Umformung werden im Blindversuch etwa 85—87% des vorhandenen Methylglyoxals erfaßt. Zu einer Lösung von Methylglyoxal fügte man einen Überschuß einer 10%igen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat mit Zusatz von Natriumacetat zu, ließ 24 Stdn. stehen, filtrierte, wusch aus und brachte den Niederschlag zur Wägung.

Zur Darstellung des Kautschukozonids wurden die unter Feuchtigkeitsausschluß in gereinigtem und unter Stickstoff destilliertem Chloroform hergestellten Kautschuklösungen bei 0° mit einem Ozon-Sauerstoff-Gemisch bestimmten Ozongehaltes behandelt. Dabei zeigte sich, daß kein Methylglyoxal gefunden wird, wenn man nur bis zur Sättigung (Erreichung der Brombeständigkeit) Ozon einleitet oder wenn man überozonisiert und dann mit schwefliger Säure spaltet, daß dagegen maximal 1% des C-Skeletts des Kautschuks in Form von Methylglyoxal gefaßt wird, wenn man überozonisiert und dann mit Wasser von 80° spaltet. In der letztgenannten Reaktion vermuten die Verfasser eine 1%ige Nebenreaktion, die nicht bei der Spaltung des normalen Ozonids, sondern nur bei der Wasserspaltung des Alkylidenperoxyds



nicht aber bei dessen Spaltung durch schweflige Säure entsteht. Der Befund, daß die Länge des Überozonisierens von einem gewissen Zeitpunkt (12 Stdn.) ab ohne jeden Einfluß auf die erhaltene Methylglyoxalmenge ist, spricht dagegen, daß beim Überozonisieren das fertige Kautschukozonid beliebig weiter so verändert werden könnte, daß aus jeder Isopentengruppe etwa durch Eintritt von Sauerstoff Methylglyoxal entstehen könnte. Dagegen wird die Annahme einer 1%igen Nebenreaktion durch die Tatsache gestützt, daß auch Methylheptenon, das an sich kein Methylglyoxal liefern darf, dieses in ähnlicher Menge (0,6—0,8% des C-Skeletts) und unter den gleichen Bedingungen wie Kautschuk liefert.

Da aber selbst bei beliebig überozonisiertem Kautschuk bei nachheriger Spaltung mit wäßriger schwefliger Säure, sogar nach Anreicherung etwa gebildeten Methylglyoxals durch entsprechende Destillation, trotz der Empfindlichkeit des Semicarbazonnachweises (37 γ/*ccm*) kein Methyl-

[1]) Ann. der Chem. **394**, 41 (1912). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 2635 (1912).

glyoxal nachgewiesen werden konnte, zogen die Verfasser den Schluß, daß auf 1000 Isopentengruppen noch keine endständige Isoprengruppe mit konjugiertem System vorhanden sein kann. Dieser Schluß zeigt zugleich Übereinstimmung mit der Annahme sehr langer Ketten von Isopentengruppen, für die auch G. Staudinger sowie G. Scheibe und R. Pummerer, wie schon oben erwähnt, eintreten.

Elisabeth Drexler.

Zur quantitativen Bestimmung von Indol in Bakterienkulturen benutzen F. Ch. Happold und L. Hoyle[1]) folgendes Verfahren: 10 *ccm* der Kultur werden mit 1 Tropfen konzentrierter Salzsäure angesäuert und darauf 2—3mal mit je 10 *ccm* Petroläther (Siedetemperatur 40—60°) ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden mit 10 *ccm* Wasser gewaschen und schließlich so lange mit je 5 *ccm* frisch bereitetem Ehrlichschem Reagens ausgeschüttelt, bis keine rötliche Färbung mehr auftritt. Der colorimetrische Vergleich mit gleich behandelter Indollösung (1:50000) ermöglicht die quantitative Bestimmung. Der qualitative Nachweis läßt sich dadurch erbringen, daß man 5 *ccm* der Kultur mit 2 *ccm* Xylol schüttelt und mit 1 *ccm* Reagens überschichtet.

Elisabeth Drexler.

Eine Methode zur Bestimmung von Piperylen mit Maleinsäureanhydrid geben W. P. Krause, A. M. Kogan und M. A. Polijewktowa[2]) bekannt. Danach wird 1 *g* geschmolzenes Maleinsäureanhydrid mit dem Kohlenwasserstoff 30 min auf 70—75° in einem langhalsigen Kolben erhitzt. Darauf wird der nicht in Reaktion getretene Teil des Reaktionsgemisches im Vakuum abgesaugt bis zur Gewichtskonstanz des Kolbens. Die Verfasser geben für das Verfahren eine Genauigkeit von 0,1—0,5% an und halten es für gut geeignet zur Analyse von technischem Amylen und Piperylen.

Elisabeth Drexler.

Eine gewichtsanalytische und eine volumetrische Methode zur Campherbestimmung beschreiben I. M. Jesrijelew und R. A. Mogilewskaja[3]). Die geschilderte gewichtsanalytische Bestimmung beruht im wesentlichen auf der Methode von O. Aschan[4]) unter geringer Änderung der Mengenverhältnisse und Benutzung eines Goochtiegels an Stelle eines gewöhnlichen Filters bei der Filtration, Trocknung und Wägung des entstehenden Niederschlages von Camphersemicarbazon.

Zu der volumetrischen Bestimmung benutzen die Verfasser eine verdünnte alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat, welche unter Benutzung einer alkalischen Lösung von Bromphenolblau als Indikator mit Lauge bis auf Gelbgrün neutralisiert wird. Mit diesem Reagens und einem geringen Überschuß an 0,5 n-Natronlauge wird der Campher in einem Rundkolben am Rückflußkühler $2^1/_2$—3 Stdn. unter

[1]) Biochemical Journ. **28**, 1171 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2097 (1935). — [2]) Synthet. Kautschuk (russ.) **3**, Nr. 3, 30 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2097 (1935). — [3]) Plast. Massen (russ.) 1935, Nr. 1; durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3136 (1935). — [4]) Finska Apotekareföreningens Tidskrift 1925, S. 1925; vergl. diese Ztschrft. **74**, 427 (1928).

0,2—0,3 Atm. Druck auf 70–75° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit 0,5 n-Salzsäure titriert und colorimetrisch mit einem Blindversuch (gleiche Menge Reagens mit Wasser und Alkohol auf das gleiche Volumen verdünnt) verglichen. Elisabeth Drexler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Milch, Kondensmilch, Sahne und Käse. Zur Ermittelung des Casein- und Albumingehaltes der Milch empfiehlt R. Turnau[1]) eine Schnellmethode, die auf der Bestimmung der Lichtbrechungswerte der von B. Pfyl und R. Turnau[2]) vorgeschlagenen Tetraseren I und II beruht. Versuche und Berechnungen haben gezeigt, daß eine Refraktionsdifferenz beider Seren von 1 Skalenteil 0,203% Albumin entspricht. Das Casein (C) kann nach folgender Formel ermittelt werden:

$$C = 0{,}457 \left(a - b \frac{99{,}3 - f}{100}\right),$$

in der C dem Caseingehalt in 100 Teilen Milch, a dem Verbrauch an Kubikzentimetern 0,1 n-Lauge für 25 *ccm* Milch + 0,5 *ccm* 20%ige Essigsäure, b dem Verbrauch an Kubikzentimetern 0,1 n-Lauge für 25 *ccm* Tetraserum I entspricht. Nimmt man einheitlich einen Fettgehalt von 3,3% an, so vereinfacht sich die Gleichung zu folgender Form:

$$C = 0{,}457\ (a - b + 0{,}6).$$

P. Weinstein[3]) wendet sich gegen die von J. Müller[4]) veröffentlichte Arbeit über die chemischen Methoden zum Nachweis der Milcherhitzung. Der Verfasser bemängelt vor allem, daß J. Müller bei der kritischen Untersuchung der Weinstein-Methode nicht die vorgeschriebenen Bedingungen eingehalten hat und demzufolge zu abweichenden Ergebnissem kommen mußte. Als unbrauchbar für den enzymatischen Erhitzungsnachweis bezeichnet der Verfasser das Bleiserum.

Über die Phosphatase der Milch berichten E. B. Anderson, Z. Herschdörfer und F. K. Neave[5]). Die Verfasser haben sich in erster Linie mit der Phosphataseprobe von H. D. Kay und W. R. Graham[6]) befaßt. Nach den vorliegenden Untersuchungen eignet sich diese Probe sehr wohl zum Nachweis einer ungenügenden Erhitzung der Milch, sofern die gegebenen Vorschriften genau beachtet werden. Einzelheiten sind im Original zu verfolgen.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 26 (1937). — [2]) Arb. Kais. Gesundh.-Amt **40**, 245 (1912); vergl. diese Ztschrft. **58**, 514 (1919). — [3]) Deutsche Lebensm.-Rundschau Nr. 3, 31 (1937). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **109**, 360 (1937). — [5]) Analyst **62**, 86 (1937). — [6]) Journ. Dairy Res. **6**, 191 (1935).

Auch F. W. Edwards und H. R. Nanji[1]) halten die Phosphataseprobe für sehr geeignet zum Nachweis der ungenügenden Erhitzung. Das Verfahren gestattet vor allem auch die Feststellung einer ungenügenden Erhitzungszeit.

L. A. Arutjunjan[2]) weist darauf hin, daß bei der Milchfettbestimmung nach Gerber die Schwefelsäure durch eine Lösung von 150 *g* Natriumhydroxyd, 10 *g* Seignettesalz und 10 *g* Natriumchlorid im Liter oder durch eine Lösung von 150 *g* Natriumhydroxyd, 10 *g* Borax und 10 *g* Natriumchlorid im Liter ersetzt werden kann.

Einige Beobachtungen über die Wirkung der Calciumchloridlösung bei der Refraktionsbestimmung von Milch, die Zusätze von Alkalicarbonaten erhalten hat, teilt A. Tapernoux[3]) mit. Es hat sich gezeigt, daß derart alkalisierte Milchproben schlecht gerinnen, was vermutlich auf Umsetzungen des Calciumchlorids mit Soda oder Bicarbonat zu Calciumcarbonat beruht.

Mit der Chlorbestimmung in Milch haben sich F. Guichard und N. K. Kinh[4]) befaßt. Die Verfasser empfehlen folgende Methode: 10 *ccm* Milch (15°) werden tropfenweise zu 100 *ccm* einer Alkohol-Acetonmischung (3 Teile 90%iger Alkohol + 1 Teil Aceton) unter Schütteln gegeben. Nach 5 min wird filtriert. Das Filter wird mit 40 *ccm* Alkohol-Aceton nachgewaschen. Zu dem Filtrat samt Waschflüssigkeit gibt man 5 *ccm* Salpetersäure, 5 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung und Eisenalaun. Hierauf titriert man den Silberüberschuß mit 0,1 n-Rhodanlösung zurück. Der Verbrauch wird auf Kochsalz berechnet.

Zur Bestimmung von Butterfett in Milch wurde L. Jeanne Icard[5]) ein französisches Patent erteilt. Die Bestimmung beruht auf der Beobachtung, daß Milch von Löschpapier, Baumwollfäden oder ähnlichen Stoffen um so mehr absorbiert wird, je weniger Fett sie enthält. Auf die aufsaugfähigen Stoffe wird ein Maßstab aufgetragen, der durch Aufsaugen von Milch bekannten Fettgehaltes erhalten wird. Durch Eintauchen des saugfähigen Stoffes in die zu prüfende Milch innerhalb bestimmter Zeit bezw. durch Beobachtung der Aufsaugfähigkeit kann dann der Fettgehalt abgelesen werden.

Über die Vereinheitlichung des Plattenverfahrens bei der Milchzucker-Keimzahlbestimmung berichten K. J. Demeter und M. Löweneck[6]). Standardagar, Lactose-Standardagar und Tryptonglucose-Magermilchagar verhielten sich bei Rohmilch etwa gleich. Bei pasteurisierter Milch lieferte Standardagar unregelmäßige und niedrigere Ergebnisse als Laktose-Standardagar. Trypton-glucose-Magermilchagar besitzt zwar gewisse technische Vorteile, die aber trotzdem seine Einführung nicht rechtfertigen. Zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse ist ein 48stündiges Bebrüten bei 30° ausreichend.

---

[1]) Analyst **62**, 121 (1937). — [2]) Problems Nutrit.(russ.) **4**, 124 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 751 (1937). — [3]) Lait **16**, 832 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1585 (1937). — [4]) Ann. falsific. **29**, 547 (1936). — [5]) F. P. 801011; durch Chem. Zentrbl. **108**, I 2701 (1937). — [6]) Milchwirtschaftl. Forsch. **18**, 131 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 460 (1937).

Vergleiche zwischen Plattenzählverfahren und Methylenblau-Reduktionsprobe als Schnellmethode für die Beurteilung der Milch haben A. A. Nichols und S. J. Edwards[1]) gezogen. Nach ihren Versuchen erfüllt die abgeänderte Methylenblau-Reduktionsmethode folgende Forderungen: 1. Die Ergebnisse stimmen ausreichend mit der Plattenzählmethode überein. 2. Die Ergebnisse stimmen auch mit anderen Reinheitsangaben überein. 3. Bei Mischmilch stört die Gegenwart anormaler Milch nicht. 4. Die Variabilität der Reduktionsprobe ist geringer als die der Plattenzählmethode.

Mit der Untersuchung roher und erhitzter Milch auf mikroskopisch nachweisbaren Eiter haben sich M. Lerche, H. J. Nieder und E. Zinn[2]) befaßt. Die in der Milch enthaltenen Zellen gehen beim Zentrifugieren sowohl in den Rahm als auch in das Sediment über. In erhitzter Milch erscheinen wegen der geringeren Aufnahmefähigkeit im Sediment mehr Zellen als in Rohmilch. Dieser Befund ist bei Handelsmilch zu berücksichtigen.

Mit dem Einfluß des physikalischen Zustandes des Fettes auf die Berechnung der Trockenmasse aus dem spezifischen Gewicht der Milch haben sich P. F. Sharp und R. G. Hart[3]) befaßt. Das spezifische Gewicht der Milch bei 15° wird durch die Temperaturen beeinflußt, denen die Milch bezw. das Milchfett ausgesetzt war. Die Verfasser empfehlen deshalb, die Dichtebestimmung bei 30° vorzunehmen, nachdem man die Milch vorher $^1/_2$ min auf 45° erwärmt hat. Die Gesamttrockenmasse (T) berechnet sich dann nach folgender Gleichung:

$$T = 1{,}2537 \text{ Fett} + 0{,}2680 \text{ Lactodensimetergrade bei } 30^0.$$

Die Bestimmung und die Art des Vorkommens der Phosphorlipoide in Milch und Milchprodukten hat B. J. Holwerda[4]) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Abweichende Werte für den Gehalt an Phosphorlipoiden sind vorwiegend durch einen Phosphorsäureester der Milch bedingt. Eine direkte Bestimmung der Phosphorlipoide ist deshalb nicht möglich. Indirekt kann man sie aus der Differenz des organischen Phosphors des alkohol-ätherischen Auszugs von Voll- und Magermilch bestimmen. Die Phosphorlipoide sind engstens in der Milch an die Milchkügelchen gebunden. In Buttermilch liegt offenbar ein anderer Zustand vor. Eine Adsorption der Phosphorlipoide an die Fettkügelchen ist unwahrscheinlich.

Zur Berechnung des Eiweißgehalts von Kuhmilch aus dem nach Kjeldahl bestimmten Stickstoffgehalt äußert sich M. van der Waarden[5]). Der in der holländischen Milchverordnung

[1]) Journ. Dairy Res. **7**, 258 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 750 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Fleisch- u. Milchhyg. **47**, 25, 50 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 751 (1937). — [3]) Journ. Dairy Science **19**, 683 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1826 (1937). — [4]) Vereinig. Exploitat. Proefzuivelboerderij Hoorn **1935**, 187 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, 1312 (1937). — [5]) Chem. Weekbl. **33**, 768 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2046 (1937).

angegebene Faktor 7 zur Berechnung von Reineiweiß aus dem Eiweißstickstoff ist unrichtig. Vielmehr wurde der Faktor zu 6,40 gefunden. Für die Berechnung des Reineiweißgehalts aus dem Kjeldahl-N wurde der Faktor 5,44 gefunden. Für Eiweiß (= Summe von koagulierbarem Eiweiß, Albumosen und Peptonen) gilt der Faktor 6,11.

Mit dem Ammoniakgehalt der Milch und seiner Bestimmung haben sich S. Niemczycki und K. Gerhardt[1]) befaßt. Der NH_3-Gehalt schwankte in 30 Proben zwischen 0 und 2,18 *mg/l*, er betrug im Mittel 0,07%. Der Ammoniakgehalt in der Milch der einzelnen Viertel des Euters unterlag starken Schwankungen. Das gleiche gilt für die Gemelke verschiedener Einzeltiere.

Auf eine Verfälschung der Milch durch Bananensaft weist J. A. R. Stoyle[2]) hin. Zum Nachweis der Verfälschung wird folgende Prüfung empfohlen: Zu 4—5 *ccm* Milch gibt man 1 *ccm* konz. Salzsäure und stellt die Mischung 5 min in siedendes Wasser. In Gegenwart von Bananensaft ist das ausfallende Koagulum deutlich rosa gefärbt, und zwar entsprechend der vorliegenden Menge des Verfälschungsmittels. Formaldehyd, Borax und Saccharose stören die Reaktion nicht.

Nach A. F. Woitkewitsch[3]) bestimmt man die Haltbarkeit der gezuckerten, kondensierten Milch zweckmäßig dadurch, daß man sie mit destilliertem, sterilisierten Wasser verdünnt, ein Reagensglas zu $^2/_3$ mit der Verdünnung füllt und dann mit Paraffin oder mit 3%igem Agar überschichtet. Das sich im Reagensglas im Laufe der Zeit bildende Gas hebt die Paraffin- oder Agarschicht, wodurch eine Ermittlung der Gasmenge ermöglicht wird. Die Versuche wurden bei 37°, aber auch bei 45° und 20° durchgeführt.

Untersuchungen über das Fett der Ziegenmilch und ihre mögliche Verwendung zum Nachweis einer Mischung von Ziegenmilch und Kuhmilch haben A. Chollet und A. Camus[4]) angestellt. Zur Erkennung von Ziegenmilch erscheint der Quotient zwischen flüchtigen unlöslichen und flüchtigen löslichen Fettsäuren geeignet. Er beträgt bei Kuhmilchfett 8—15, bei Ziegenmilchfett 36,5—43,1.

Als Vorprobe zum Nachweis neutralisierter Milch empfiehlt R. Baetslé[5]) den Zusatz von Methylalkohol nach K. Eble und H. Pfeiffer[6]) und Beobachtung der Klarheit des Serums. Zum sicheren Nachweis eignet sich die Natriumbestimmung mit Hilfe des Uransalzes.

Zur Fettbestimmung in Sahne empfieht W. Koenig[7]) das „Weka"verfahren, das sich wegen seiner Einfachheit besonders für Milchverteiler, Rahmstationen, Molkereien, Krankenanstalten und ähnliche Betriebe eignet. Das Weka-Verfahren ist zunächst für Milchfett-

---

[1]) Lait **16**, 1049 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1582 (1937). — [2]) Analyst **61**, 336 (1936). — [3]) Milch-Ind. (russ.) **3**, Nr. 6, 20 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1826 (1937). — [4]) Lait **17**, 135 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3240 (1937). — [5]) Lait **17**, 141 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3240 (1937). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **103**, 64 (1935). — [7]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 405 (1936).

bestimmungen[1]) ausgearbeitet worden. Nunmehr ist diese Methode umgestaltet, so daß sie auch für unverdünnten Rahm anwendbar ist. Notwendig hierzu ist der Weka-Sahneprüfer, der eine für Sahne geeignete Skala (von 0—40% Fettgehalt) trägt.

E. Pijanowski[2]) hat drei Methoden zur Bestimmung des Käsefettgehalts miteinander verglichen, und zwar die Methode von Schmidt-Bondzynski-Ratzlaff, diejenige von Allemann und diejenige von Tholstrup-Pedersen. Alle Methoden liefern gut übereinstimmende Werte. Bringt man die petrolätherunlöslichen Anteile bei der ersten Methode in Abzug, so stimmen die beiden ersten Methoden vollkommen überein. Bei der dritten Methode gibt die Formel:

$$\text{Fettgehalt} = 11 \frac{\text{Ablesung am Butyrometer}}{g \text{ Käse}}$$

die besten Ergebnisse. Zur Vermeidung eines Milchsäurefehlers muß bei der zweiten Methode das Fett bei 120° getrocknet werden. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. P. Haas. K. Fresenius.

Literatur. F. Ritter, Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe. 193 Seiten. Verlag von Julius Springer, Wien 1937. Preis geb. RM. 19.80.

In der heutigen Zeit, in der Deutschland im Zeichen des Vierjahresplanes steht, wird dieses Buch ganz besondere Beachtung finden. Immer wieder taucht doch die Frage auf, welcher Werkstoff für diesen oder jenen Zweck verwendet werden kann, wenn er dabei mit bestimmten chemischen Stoffen in Berührung kommt, und dann ergibt sich die weitere Frage, wie groß die Abnutzung der einzelnen Werkstoffe unter der Einwirkung dieses Stoffes bei verschiedenen Temperaturen und Drucken ist. Der Verfasser hat sich der mühseligen, aber sehr dankenswerten Aufgabe unterzogen, das in der Literatur angehäufte Tatsachenmaterial zu sichten und zu ordnen, und zwar nach den angreifenden Stoffen. Die Anordnung in kurzer übersichtlicher Tabellenform erleichtert die Benutzung des Buches. Zunächst wird eine Anleitung zur Benutzung der Tabellen gegeben. Die angreifenden Stoffe sind in alphabetischer Reihenfolge angeordnet. In vielen Fällen sind Schmelzpunkt, Siedepunkt und Dichte angegeben. In der ersten Spalte ist dann die Nummer des Werkstoffverzeichnisses eingetragen, in dem die chemische Zusammensetzung der einzelnen Werkstoffe angegeben ist. In der zweiten Spalte wird der Werkstoff selbst angegeben, in der dritten Spalte die Zusammensetzung des angreifenden Stoffes. Sofern sich zahlenmäßige Angaben in der Literatur finden, sind diese in der folgenden Spalte „Angriff g/m^2 Tag" eingetragen. Das ist die zur Normung vorgeschlagene Einheit. Dabei ist auch stets die Temperatur mitgeteilt, bei der die Messung durchgeführt worden ist. Da,

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **108**, 52 (1937). — [2]) Roczniki Nauk rolniczych i lesnych **37**, 437 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3241 (1937).

wo keine Zahlenangaben vorgelegen haben, ist in anderer Weise das Ergebnis der Versuche mitgeteilt; so heißt es z. B. „Geringer Angriff: Die Abnutzung bleibt in solchen Grenzen, daß der Werkstoff für viele technische Zwecke verwendbar ist.“ Schließlich ist in der letzten Spalte die „Angriffszahl“ errechnet, und zwar wird unter Angriffszahl verstanden „der dekadische Logarithmus der in tausendstel Millimeter pro Jahr umgerechneten Korrosionsangaben.“ In dem Werkstoffverzeichnis sind über 700 alphabetisch geordnete Werkstoffe zusammengestellt. Den größten Teil des Buches nehmen natürlich die Tabellen selbst ein, nämlich 170 Seiten. Am Schluß wird dann ganz kurz auf die Anwendungsmöglichkeiten von Austauschwerkstoffen hingewiesen. Ein Nomogramm erleichtert die Ermittlung der Angriffszahl. Das Buch bedarf keiner weiteren Empfehlung. R. Fresenius.

Anorganische Mikrochemie. Technische Anwendungen. Wasseruntersuchung. Im Gegensatz zu J. Just und A. Szniolis[1]) findet I. C. Schoonover[2]), daß sich p-Dimethylamino-benzylidenrhodanin[3]) zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Silbermengen eignet, vor allem in Trink- und Badewasser, das mit Silber oligodynamisch desinfiziert worden ist. Man kann ohne einzudampfen das Silber in Lösungen mit einem Gehalt von 0,06—9,0 *mg/l* auf wenigstens 3% genau bestimmen. — Reagenzien: 1. Silberstandardlösungen: Gewogene Anteile reinen Silbers werden in Quarzmeßkolben in Salpetersäure gelöst. 2. 0,02%ige alkoholische Lösung von p-Dimethylamino-benzylidenrhodanin. — Apparate: In den Vorversuchen können 20 *ccm*-Pyrex-Blutzuckergläser für den Farbvergleich verwendet werden. Für den Hauptversuch dienen 30 *ccm*-Quarzprobiergläser. Für Präzisionsbestimmungen werden Meßkolben, Pipetten und Abdampfschalen aus Quarz verwendet. Für Arbeiten mit den Silberlösungen bei Zimmertemperatur genügen Pyrexgefäße. Die Wahl des Gefäßmaterials wurde auf Grund einer eingehenden Untersuchung der Adsorption von Silber aus sehr verdünnten Lösungen an Glasoberflächen[4]) getroffen. Einzelheiten sind im Original zu finden. — Ausführung: Das Verfahren weicht von den qualitativen Verfahren von Feigl und von Kolthoff nur wenig ab. Für die Vorversuche werden Farbröhrchen zur Schätzung des Silbergehaltes der Probelösung verwendet: Man bringt um 0,1 *ccm* abgestufte Anteile einer Silbernitratlösung, die 1,607 *mg* Ag *l* enthält, in eine Reihe von Probiergläsern. Dann werden je 0,5 *ccm* etwa 4 n-Salpetersäure und Wasser bis zum Gesamtvolumen von je 15 *ccm* zugesetzt. Nach Verschließen mit sauberen Gummistopfen wird gründlich gemischt, mit

[1]) Arch. Chemji Farmacji **2** (Mościski-Festnummer) S. 170 (1935); vergl. diese Ztschrft. **109**, 367 (1937). — [2]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **15**, 377 (1935). — [3]) F. Feigl, diese Ztschrft. **74**, 380 (1928). I. M. Kolthoff, Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 2222 (1930); vergl. diese Ztschrft. **86**, 458 (1931). G. Ettisch und J. Tamchyna, Mikrochemie **10**, 92 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 116 (1933). — [4]) Siehe auch I. M. Kolthoff, Pharm. Weekbl. **58**, 463 (1921). K. Horovitz und J. Zimmermann, Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Wien **134**, 355 (1925). Weiteres Schrifttum im Original.

je 0,5 *ccm* (2) versetzt und wieder gemischt. Die maximale Farbtiefe tritt nach 30 min auf und bleibt dann noch 30 min konstant. Zusatz von zuviel Salpetersäure setzt die Empfindlichkeit herab; fügt man aber die Säure nach (2) hinzu, so bildet sich eine gelbe Fällung, die den Farbvergleich stört. Es empfiehlt sich, die Röhrchen nach jeder Bestimmung mit konz. Salpetersäure gründlich auszuspülen. Chloride in sehr kleinen Mengen erniedrigen die Empfindlichkeit des Reagenses merklich, da sie ein Abblassen der Färbung hervorrufen und dadurch niedrigere Silberwerte vortäuschen. Chloridmengen von 10—65 *g/l* werden durch doppeltes Eindampfen mit je 20 *ccm* konz. Salpetersäure entfernt. Calciumcarbonat und Natriumnitrat vertiefen die Färbung in Mengen von 1 *mg/l*. Sehr kleine Mengen von Schwefelsäure oder Kaliumsulfat verstärken die Farbtiefe, Ammoniumnitrat verringert sie in Mengen von mehr als 0,06 *mg/l*. Andere Störungen können unter den Versuchsbedingungen kaum auftreten.

Bei der Mikrochlorbestimmung nach L. W. Winkler[1]) stellt I. M. Korenman[2]) fest, daß der Wirkungswert der verwendeten Methylrotlösungen gegenüber jodometrisch gestellten Chlorlösungen verschieden ist, wenn die Farbstofflösungen aus Präparaten verschiedener Herkunft hergestellt worden sind. Daher muß der Methylrot-Titer vor Anwendung des Verfahrens von Winkler mit Chlorlösungen bekannter Konzentration gestellt werden. Mit Hilfe einer so gestellten Methylrotlösung läßt sich aktives Chlor in Wasser (z. B. Leitungswasser) befriedigend genau bestimmen. Eine 5 min lang bestehen bleibende Rosafärbung hat als Endpunkt zu gelten. Durch einen Blindversuch wird die Methylrotmenge bestimmt, die im Probevolumen des Wassers Rosafärbung erzeugt.

Einen schärferen Endpunkt bei der Titration kleiner Chlormengen in Lösungen und Leitungswasser erhält man durch Verwendung von wäßriger Methylorange- anstatt Methylrotlösung; am besten ist etwa 0,001 m-Lösung (etwa 0,33 *g/l*). Ihr Titer wird mit Chlor gestellt. 2—3 *ccm* Chlorlösung werden schwach salzsauer gemacht und mit Methylorangelösung titriert, wobei die Rotfärbung sogar noch gegen Ende der Titration rasch verschwindet. Schon ein überschüssiger Tropfen der Methylorangelösung erzeugt Rosafärbung. Die Titration dauert 1—2 min. Auch hier entsprechen gleich konzentrierte, aber aus verschiedenen Präparaten hergestellte Methylorangelösungen verschiedenen Chlormengen.

Metallanalyse. Beiträge zur mikrochemischen Bestimmung des Silbers liefert J. Donau[3]). Das Silber wird aus der Lösung seiner Salze als Metall mittels metallischen Kupfers gefällt. Die Apparatur ist im allgemeinen dieselbe wie in den früheren Arbeiten von J. Donau[4]); sie zeigt jedoch folgende Unterschiede: a) Zur Quartierung und Auflösung größerer Probemengen (20—100 *mg*) benutzt man Jenaer Proberöhrchen

[1]) Pharm. Zentralhalle **74**, 148, 194 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 449, 450 (1934). — [2]) Mikrochemie **19**, 144 (1935/36). — [3]) Mikrochemie **19**, 108 (1936). — [4]) Mikrochemie **17**, 174 (1935/36); **18**, 11 (1935/36); vergl. diese Ztschrft. **108**, 119 (1937); Mikrochemie **13**, 165 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 309 (1934); **108**, 119 (1937).

nach J. Donau[1]), die aber größer sind (8—12 *cm* lang und 10—12 *mm* weit). Ist bei direkten Gold-Silberbestimmungen ein Fällungsgefäß nötig, so benutzt man etwas längere und weitere Röhrchen. b) Dünne, verschieden lange Glasstäbchen mit verdickten Enden. c) Die 3 Aluminiumblöcke unterscheiden sich von den früher beschriebenen[1]) nur unwesentlich. Das Abdampfen im Heizblock geschieht am besten unter Aufblasen eines mäßig starken Luftstroms. — Reagenzien: 1. Reine, chlorfreie Salpetersäure[1]). 2. Quartierungslegierung[1]). 3. 0,5—1 *mm* dicke Drahtstücke aus Elektrolytkupfer (Dynamodraht), die so lang sind, daß ihre aus dem Fällungsröhrchen herausragenden Enden leicht angefaßt werden können.

Ausführung: Vorbereitung der Lösung. Eine Gold-Silberlegierung z. B., die auch noch verschiedene unedle Metalle enthalten kann, wird nach J. Donau[1]) quartiert und mit Salpetersäure behandelt. Will man das Silber nur indirekt bestimmen, so kann die Lösung mit dem Gold zusammen bleiben. Das durch (3) gefällte Silber wird nach dem Waschen und Trocknen samt dem Golde gewogen. Dann wird das Silber mit Salpetersäure gelöst, quantitativ weggewaschen und das Gold nach neuerlichem Trocknen und schwachem Glühen gewogen. Die Differenz ergibt das Silber.

Genauer ist die direkte Silberbestimmung[2]): Die quartierte Probe wird je nach der Einwage mit 0,25—0,5 *ccm* mäßig verdünnter Salpetersäure (1) behandelt. Man erhitzt im Block auf höchstens 120°. Nach etwa 20 min wird die Hauptmenge der Lösung mit der Hakenpipette in das Fällungsrohr gebracht. Zur zweiten Säurebehandlung in der Wärme nimmt man einige Tropfen bis 0,25 *ccm* (1). Man wäscht mit heißem Wasser 5—6mal nach.

Enthält die Legierung nur Silber und unedle Metalle, so wird die Einwage im Röhrchen in wenig verdünnter Salpetersäure unter Vermeidung eines großen Säureüberschusses gelöst und nach der Verdünnung wird mit (3) gefällt. Liegt die Probe als Lösung vor, so kann sie zur unmittelbaren Fällung des Silbers mit (3) nur dann verwendet werden, wenn außer Silber kein anderes durch Kupfer fällbares Metall zugegen ist. Ein größerer Säureüberschuß ist durch längeres Erhitzen im Block zu verringern.

Ausfällung des Silbers. Man bringt die bis auf etwa $^2/_3$ der Höhe mit Flüssigkeit gefüllten Röhrchen zunächst in eine schräge Lage. Die an der geneigten Röhrchenwand hängengebliebenen Flüssigkeitsteilchen müssen vor Beendigung der Fällung durch Schwenken des Gefäßes mit der Hauptmenge vereinigt werden. Der blankgescheuerte Kupferdraht wird in das Rohr gelegt. Bei stärkerer Gasentwicklung ist die Fällung in 10 bis 15 min beendet; in säurearmen Lösungen dauert sie bis zu 1 Stde.[3]). Die Fällung mit (3) wird noch so lange fortgesetzt, bis das letzte der Lösungströpfchen, die man nun mittels einer fein ausgezogenen Pipette

[1]) a. a. O. — [2]) In diesem Absatz werden nur die Unterschiede gegenüber der in der Zeitschrift Mikrochemie **17**, 174 (1935/36) beschriebenen Arbeitsweise angeführt. — [3]) Einzelheiten siehe im Original.

entnimmt, auf einem Uhrglas oder einer dunklen Platte mit verdünnter Salzsäure keine Silberchloridfällung mehr gibt. Werden gleichzeitig Kontrollbestimmungen ausgeführt, so tüpfelt man zunächst nur eine der Proben bis zur Silberfreiheit und prüft erst dann die übrigen.

Die Lösung wird bei guter Beleuchtung fast genau nach J. Donau[1]) weggesaugt. Man soll den am Kupferdraht sitzenden Silberschwamm womöglich nicht verletzen. Nach dem Absaugen der Lösung wird sogleich kaltes Wasser mittels einer Spritzflasche in das Röhrchen gebracht; die Wasserfüllung wird nach möglichst vollständigem Absaugen wiederholt. Nun wird das herausragende Drahtende hochgehoben und mit einem Glasstab beklopft. Der Schwamm fällt fast gänzlich ab und der Draht wird herausgezogen. Nach Absaugen füllt man wieder Wasser (von Zimmertemperatur) ein und saugt ab, was 4—5mal wiederholt wird. Der Schwamm soll dabei seine Form möglichst beibehalten. Zu den beiden letzten Waschungen kann man heißes Wasser verwenden. Vor dem letzten Absaugen wird der Schwamm mit dem kugeligen Ende des Glasstabs schwach angedrückt. Nach Herausziehen des Stabs wird die Flüssigkeit möglichst vollständig abgesaugt.

Das Trocknen und Wägen des Silbers wird wie bei J. Donau[1]) ausgeführt. Die größeren Röhrchen können in einem Trockenschrank statt im Block getrocknet werden. Das trockene Silber wird, falls nötig, vom Boden und von den Wänden des Röhrchens mittels eines steifen Drahtes abgelöst und unter andauerndem Drehen und leichtem Beklopfen des Röhrchens in der offenen Flamme mäßig erhitzt. Man bringt das zusammengeballte Silber in ein tariertes Wägeschälchen, die letzten Anteile unter leichtem Beklopfen des Röhrchens. Staubförmige Silberreste werden mit einem tarierten Lederfleckchen ausgewischt, das dann in das Wägeschälchen gebracht wird. Eine direkte Wägung des Röhrchens ist nicht ratsam. Wenn die Silbermengen von mehreren Proben desselben Materials so gering sind, daß Wägefehler das Ergebnis beeinflussen könnten, so werden die einzelnen Schwämmchen noch vor dem Trocknen wiederholt mit ganz wenig Wasser aufgeschwemmt, mit einer Pipette nach und nach aufgesaugt und in einem Röhrchen vereinigt. In diesem wird, gegebenenfalls nach Abschleudern mit einer Handzentrifuge, das Überstehende weggesaugt; das Silber wird wie oben getrocknet und gewogen.

Die Mikrobestimmung des Mangans in gewöhnlichen Stählen von A. Leroy[2]) beruht zum Teil auf der Mangan-Mikrobestimmungsmethode von I. M. Korenman[3]). Ausführung: 5—10 *mg* Stahl (mit 0,1% Kohlenstoff, 0—2% Silicium, 0,1—1,5% Mangan, 0,01—0,07% Schwefel, 0,01—0,08% Phosphor) werden auf 0,01 *mg* genau gewogen und in Salpetersäure (1 *ccm* Säure von 36° Bé in 3—4 *ccm* Wasser) gelöst. Das Mangan wird durch 20%ige Ammoniumpersulfatlösung (1) in Gegenwart von 1%iger Silbernitratlösung (2) bei 70° zu Permanganat

[1]) Mikrochemie **18**, 11 (1935/36); vergl. diese Ztschrft. **108**, 119 (1937). — [2]) Bull. soc. chim. de France [5] **3**, 1125 (1936). — [3]) Mikrochemie **15**, 289 (1934); vergl. diese Ztschrft. **105**, 53 (1936).

oxydiert. Nach Erkalten auf Zimmertemperatur setzt man 0,24%ige Natriumchloridlösung (3) zu und verdünnt auf 10 *ccm*. Dann wird mit gestellter Lösung (4) von arseniger Säure aus einer Mikrobürette titriert, die kleinere Tropfen als 0,01 *ccm* gibt (1 *ccm* entspricht 0,08 *mg* Mn). Die Lösungen 1, 2, 3 werden aus Mikrobüretten in dem durch folgende Formeln wiedergegebenen Verhältnis zugesetzt, wenn p der Einwage in Milligramm entspricht: Für $p > 5$: $q\ ccm = 0{,}1\ p$; für $p < 5$: $q\ ccm = 0{,}5\ p$. Der absolute Fehler dieser Methode beträgt unter 10^{-6} *g*, die relative Genauigkeit ist 0,01%. Die oben erwähnten Elemente stören in den angeführten Grenzen nicht. An Hand dieses Verfahrens kann die Verteilung des Mangans in gewöhnlichen Stählen unter dem Einfluß verschiedener metallurgischer Behandlungen, z. B. des Schweißens, in millimeterweise entnommenen Proben verfolgt werden. P. Haas.

Schmieröle. Eine Untersuchung über den Nachweis von in Schmierölen emulgiertem Wasser hat M. Damany[1]) veröffentlicht. Nach ausführlichen theoretischen Betrachtungen kommt der Verfasser zu dem Schluß, daß, wenn ein Öl eine bestimmte Wassermenge als Emulsion enthält, die Art der Verteilung sehr deutlich den Wert der Kapazität eines Kondensators mit parallelen Platten beeinflußt, welche dies Gemisch einschließen, während alle anderen Bedingungen gleich bleiben. Die zu den Untersuchungen nötige Apparatur besteht aus drei Hauptteilen: dem Kondensator für die Prüfung, der Zufuhrvorrichtung für das Öl und dem Meßapparat zur Feststellung der Kapazitätsänderungen des Kondensators. Der Kondensator besteht, wie Abb. 4 zeigt, aus zwei konzentrisch angeordneten Messingcylindern, von denen der innere im äußeren mittels zweier isolierender Ebonitringe befestigt ist. Diese Ringe sind vielfältig durchbrochen, um der Ölzirkulation genügend Raum zu lassen. Die offenen Enden des inneren Cylinders werden durch zwei Ebonitkegel verschlossen. An die beiden Cylinder sind Leitungsdrähte für den Strom angeschlossen; der Draht für den inneren Cylinder ist isoliert durch die Wandung des äußeren Cylinders geführt. Oben und unten am äußeren Cylinder befindet sich je ein Zu- und Abgangsrohr für den Ölstrom, der durch die Zufuhrvorrichtung, eine kleine, durch einen Elektromotor angetriebene Zahnradpumpe mit Zwischenkessel (Abb. 5, S. 64), durch den Kondensator hindurchgeführt wird. Man kann durch geeignete Rohrleitungen das oben abfließende Öl der Pumpe wieder zuführen und so eine vollständige Zirkulation bewirken, was für die Gleichmäßigkeit, ferner für die Intensivierung der Emulsion von Wichtigkeit ist. Zur

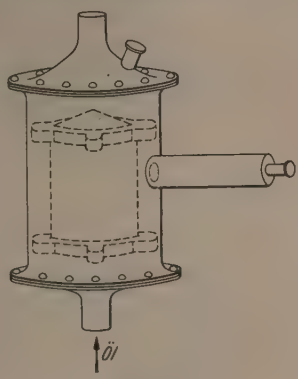


Abb. 4.

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles II, 801 (1935).

Messung der Kapazitätsschwankungen dient ein Apparat (Abb. 6), der aus einer Elektronenröhre, Kondensatoren, einem Verstärker und einer Signalvorrichtung besteht und von einer Batterie von 4 Volt und einem Strom von 80 Volt gespeist wird. An Stelle des Milliampèremeters läßt sich ein Voltmeter verwenden. Der Apparat wurde geeicht, indem man zuerst eine gemessene Menge (270 *g*) reines Öl einführte; dabei ist dafür zu sorgen, daß alle Luft oben entwichen ist; dann läßt man die Pumpe umlaufen und stellt den Zeiger des Meßinstruments, des Milliampèremeters, auf 0 ein. Nachdem man sich davon überzeugt hat, daß diese Nullstellung erhalten bleibt, gibt man 1% (= 2,7 *ccm*) Wasser hinzu, indem man unten gleichzeitig eine entsprechende Ölmenge abläßt. Nach kurzer Zeit stellt sich der Zeiger des Meßinstruments auf die neue Stellung ein,

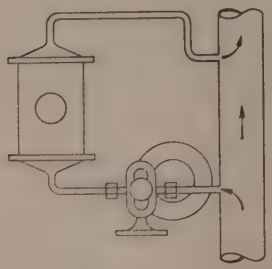


Abb. 5.

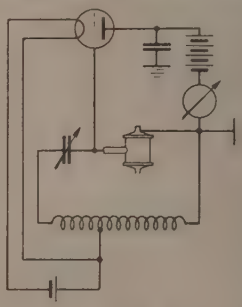


Abb. 6.

welche einem Wassergehalt von 1% entspricht. Man gibt dann ebenso ein weiteres Prozent Wasser zu und liest die neue Stellung ab u. s. f. Die Meßergebnisse werden mit einer Genauigkeit von 0,2% geliefert. Über die Einzelheiten der theoretischen Grundlagen, der Apparatur und der Einwirkung von im Öl enthaltener Luft, ist Ausführliches im Original nachzusehen. K. Fresenius.

Über eine Analysenmethode für Lithopone, über die Extraktion und die Bestimmung des Leinöls und über die Bestimmung des Bariumsulfats und des Zinksulfids berichtet Fr. Istace[1]). Zur eigentlichen Analyse hat man zunächst das Wasser durch Trocknen bei 100° C bis zum konstanten Gewicht zu entfernen und so den Prozentgehalt an Wasser zu bestimmen. Die eigentliche Analyse wird auf die trockene Masse bezogen. Dann hat man, da die meisten Lithopone-Sorten als Pasten im Handel sind, A. den Leinölgehalt festzustellen, indem man 5 *g* des Materials in eine Glashülse bringt, in welche man ein beiderseits offenes Glasrohr derart einstellt, daß das untere Ende in das Material eintaucht. Man füllt das Rohr mit wasserfreiem Äther und setzt das ganze in einen Soxhletapparat, läßt einige Stdn. extrahieren und löst so das Öl vollständig, wobei sich die Paste mehr oder weniger zerteilt. Ist dies geschehen, so

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles II, 663 (1935).

gibt man 100 *ccm* wasserfreien Äther in einen Erlenmeyerkolben, verbindet ihn mit dem Soxhletapparat und extrahiert auf dem Wasserbad 8 Stdn. lang. Man stellt zweckmäßigerweise den Kolben auf einen auf dem Boden des Wasserbades liegenden cylindrischen Ring, um eine Überhitzung des Kolbens sicher zu vermeiden. Nach der Extraktion destilliert man den Äther ab und wägt das im Erlenmeyerkolben zurückbleibende Öl, welches man dann noch nach seinen verschiedenen Erkennungskonstanten auf etwaige Verfälschungen untersuchen kann und schließlich auf seinen Prozentgehalt umzurechnen hat. B. Bestimmung des Bariumsulfats: Die Glashülse mit dem Extraktionsrückstand läßt man zunächst 1 Stde. lang an der Luft liegen, damit die letzten Spuren des Äthers abdunsten, löst ihn dann mit 50 *ccm* reiner konz. Salzsäure, führt das Ganze in einen Kolben aus böhmischem Glas über und erwärmt 1 Stde. im Wasserbad, fügt dann 50 *ccm* destilliertes Wasser hinzu und filtriert. Das Bariumsulfat bleibt auf dem Filter, während das Zink und etwa vorhandene andere Elemente als Chloride ins Filtrat gehen. Man wäscht mehrere Male mit verdünnter lauwarmer Salzsäure, trocknet und glüht den Filterrückstand, wägt das Bariumsulfat und berechnet auf 100 um. C. Bestimmung des Zinksulfids. Man teilt die salzsaure Lösung in zwei Teile; der größere dient zur eigentlichen Analyse, der kleinere (etwa 10 *ccm*) zu vorläufigen qualitativen Prüfungen. Ein etwaiger Eisengehalt wird durch Rhodankalium festgestellt. Ist Eisen vorhanden, so oxydiert man völlig durch Kochen mit Salpetersäure, neutralisiert vorsichtig mit Kaliumcarbonat, bis sich eine leichte Trübung bildet, welche beim Kochen verschwindet, läßt dann $^1/_2$ Stde. lang kochen, filtriert den Eisenniederschlag ab, setzt dem Filtrat eine genügende Menge Natriumacetat zu und läßt dann einen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Lösung streichen. Das Zink fällt als schneeweißes Zinksulfid aus. Man filtriert, wäscht mit etwas Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus, trocknet das Zinksulfid im Trockenschrank und wägt. Hat man das Eisen nicht vorher entfernt, so erhält man ein Gemisch von schwarzem Eisensulfid und Zinksulfid und somit ungenaue Resultate. Auch die Gegenwart von Blei zeigt sich durch schwarzes Sulfid an. K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Blei. Bei der Analyse der Lösungen von basischem Bleiacetat zeigt N. Schoorl[1]), daß man deren Zusammensetzung mit einer für die Praxis genügenden Genauigkeit aus der Dichte bei 20^0 und dem Brechungsindex n_D^{20} feststellen kann. Ist die Basizität bekannt, so ergibt sich der Prozentgehalt an Bleioxyd für halbbasisches Bleiacetat aus der Formel: $(D-1).101/D$, für einbasisches Bleiacetat aus

[1]) Chem. Weekbl. **28**, 586 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 711 (1932).

(D — 1).103/D und für zweibasisches Bleiacetat aus der Formel: (D — 1).105/D.

Den Prozentgehalt an Bleioxyd und an Essigsäureanhydrid kann man in Gewichtsprozenten berechnen, wenn man vorher D^{20} und n_D^{20} bestimmt hat. Dazu gibt Schoorl die folgenden Gleichungen an: $10^4 (D - 1) = 87\,x + 40\,y$ und $(10^5\, n_D^{20} - 1{,}3330) = 80\,x + 160\,y$. In dieser Gleichung zeigt x den Prozentgehalt an Bleioxyd und y den Prozèntgehalt an Essigsäureanhydrid an. $x + y$ sind aus diesen zwei Gleichungen zu errechnen und ergeben nach Teilung durch das spezifische Gewicht die Gehalte in Gewichtsprozenten. Das Verhältnis beider Anteile, ausgedrückt in Molen, ergibt die Basizität.

Auch I. Némedy[1]) zeigt, daß der Bleigehalt von Bleiessigen, welche aus verschiedenen Mengen Bleiglätte und Bleiacetat hergestellt worden sind, bei gleichen Dichten derselbe ist. Zur schnellen Wertbestimmung des Bleiessigs empfiehlt Némedy außer der Dichtebestimmung die Fällung als Bleisulfat nach der Halbmikromethode von L. W. Winkler[2]).

Nach S. Wetherell[3]) gibt das Verfahren der britischen Pharmakopöe bei der Gehaltsbestimmung der starken Bleisubacetatlösung um 1,6% zu niedrige Werte, was wohl auf die Okklusion von Bleioxalat bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure zurückzuführen ist. Bei der Bestimmung der Alkalität ist auf das Volumen der Bleisulfatfällung zu achten. Bei dem Verfahren der U.S.P. erhält man um 0,5% zu geringe Werte, die Wetherell auf oxydierbare Substanzen in der in Freiheit gesetzten Essigsäure zurückführt. Nach diesem Verfahren haben auch S. F. Schubin und A. T. Troschtschenko[4]) zu niedrige Werte erhalten; sie schlagen daher ein jodometrisches Verfahren vor, das im Vergleich mit der Kontrollbestimmung als Bleisulfat bessere Werte ergeben hat. Zur Ausführung mischt man 2,0—2,5 *g* Bleiessig (Liquor plumbi subacet.) in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit 15 *ccm* 30%iger Essigsäure, 20 *ccm* Wasser und 30 *ccm* 0,2 n-Bichromatlösung, füllt mit Wasser auf, läßt 15 min stehen und filtriert. Man verwirft die ersten 20 *ccm* Filtrat und fügt zu weiteren 50 *ccm* des Filtrats 10 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung und 20 *ccm* 15%ige Schwefelsäure hinzu. Man läßt vor Licht geschützt stehen und titriert dann das Jod mit 0,2 n-Thiosulfatlösung. Da 1 *ccm* der 0,2 n-Bichromatlösung 0,013793 *g* Blei als Chromat fällt, so ist der Verbrauch an Bichromatlösung mit dieser Zahl zu multiplizieren.

Z. Rektořík[5]) neutralisiert die basische Bleiacetatlösung mit Salpetersäure und Calciumcarbonat gegen Lackmus und titriert dann mit einer Kaliumchromatlösung (194,21 *g* Kaliumchromat im Liter), wobei

[1]) Magyar. gyógyszerésztudományi Társaság Ertesitöje **11**, 351 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 883 (1935). — [2]) Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium (1931). — [3]) Quart. Journ. pharmac. Pharmacol. **7**, 459 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 929 (1935). — [4]) Chem.-pharm. Ind. (russ.) 1933, S. 138; durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3374 (1934). — [5]) Časopis československ. Lékárnictva **12**, 241 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1327 (1933).

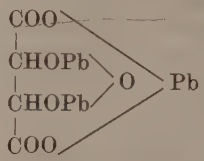
er als Indikator entweder eine 5%ige Silbernitratlösung oder eine 0,1%ige Bromthymolblaulösung verwendet. Die Wahl des Indikators ist gleichgültig, da beide Indikatoren zuverlässige Werte ergeben.

Zum Nachweis von Blei in pharmazeutischen Präparaten u. dergl. geben F. Feigl und A. Singer[1]) ein Verfahren an, da sie die von dem kommenden österreichischen Arzneibuch und dem DAB VI gegebenen Prüfungsvorschriften für unzureichend halten. Das Verfahren ist folgendes: Man gibt 1 Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf Tüpfelpapier und betupft ihn mit 1 Tropfen 3 n-Lauge und dann mit Bromwasser. Nach dem Einsaugen des letzten Tropfens bringt man 2 Tropfen einer 5%igen Ammoniaklösung auf die betupfte Stelle und vertreibt das Ammoniak nach dem Einsaugen durch Fächeln über einer Flamme. Dann setzt man eine Lösung von Benzidin in Eisessig hinzu: Ein tief- bis hellblauer, bei kleinen Bleimengen wieder verschwindender Fleck zeigt Blei an. Die Erfassungsgrenze beträgt bei dieser Reaktion 1 γ Blei und die Grenzkonzentration 1:50000. Bei noch verdünnteren Flüssigkeiten kocht man 10 *ccm* mit 3 *ccm* 3 n-Lauge und 2 *ccm* Bromwasser einige Male auf, filtriert, wäscht mit heißer, 5%iger Ammoniakflüssigkeit und mit heißem Wasser nach und tüpfelt dann mit obiger Benzidinlösung. Die Grenzkonzentration beträgt hier 1:1000000. Bei dieser Reaktion stören Mangan-, Cer- und Titansalze, doch gehen Mangan und Cer-Ionen nicht in den alkalischen Auszug. Handelt es sich um organische Präparate, so verascht man sie, erwärmt die Asche mit konz. Salpetersäure, trocknet ein, erwärmt wieder mit einigen Tropfen Wasser, kocht dann mit 10 Tropfen Lauge 1 min lang, läßt erkalten und verwendet 1 Tropfen der Flüssigkeit zu der Tüpfelprobe. Bei der Prüfung organischer Wismutsalze verascht man davon 1 *g*, nimmt die Asche mit konz. Salpetersäure auf, trocknet sie ein und kocht sie 1—2 min mit 10 Tropfen Wasser und 20 Tropfen Lauge. Die Tüpfelprobe wird dann mit 1—2 Tropfen der Flüssigkeit ausgeführt. Zur Unterscheidung von Bleisulfat und Bariumsulfat behandelt man einige Krystalle nacheinander mit Lauge, Bromwasser, Ammoniak und Benzidinlösung; die Bleisulfatkrystalle färben sich dabei blau.

Zur acidimetrischen Bestimmung von Bleisalzen unter besonderer Berücksichtigung der Arzneibuchpräparate geben F. Vieböck und Cornelia Brecher[2]) mehrere Arbeitsmethoden an. Bei der Analyse von Bleinitrat und -chlorid erhitzt man die 2 Milliäquivalente (1 Äquivalent = $^3/_4$ Mol.) Blei enthaltende Lösung, versetzt sie mit 5 *ccm* 20%iger Seignettesalzlösung und löst den entstandenen Niederschlag in carbonatfreier 0,1 n-Lauge. Dann gibt man von der Seignettesalzlösung so viel hinzu, daß schließlich halb so viel 20%ige Seignettesalzlösung zugesetzt wird, als von der Lauge zum Auflösen des Niederschlags gebraucht worden ist. Dabei ist die Seignettesalzlösung auf mindestens 0,5 *ccm* genau zu messen. Die Rücktitration der überschüssigen Lauge führt man bei Siedehitze aus. Dieses Verfahren

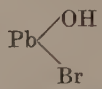
[1]) Sci. pharmaceutica **6**, 37 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 882 (1935). — [2]) Arch. der Pharm. **270**, 109 (1932).

beruht darauf, daß das in Wasser sehr wenig lösliche Bleitartrat in dem Moment in Lösung geht, wenn auf 1 Mol. Bleisalz 3/4 Äquivalente Lauge zugesetzt werden. Dem in Lösung befindlichen basischen Bleisalz kommt nach F. Vieböck und Cornelia Brecher die nachfolgende Formel zu:



Die Lösung reagiert gegen Phenolphthalein stark alkalisch und die Genauigkeit der Methode beträgt etwa 1%.

Nach Ansicht der Verfasser ist die nachfolgende Methode der oben genannten vorzuziehen. Man verdünnt die etwa 2 Milliäquivalente Blei (Äquivalentgewicht = Molgewicht) enthaltende Lösung auf 50 *ccm*, versetzt sie bei 50° mit 1—2 *g* Kaliumbromid und titriert unter Umschütteln mit carbonatfreier Lauge, wobei man gegen Ende der Titration stärker erhitzt. Die Bestimmung der überschüssigen Säure ist bei Bleichlorid und Bleinitrat durch Titration gegen Dimethylgelb ohne weiteres möglich. Bei Bleiacetat oder bei basischem Acetat setzt man der Lösung einen gemessenen Säureüberschuß zu, fällt das Blei durch Kalium- oder Natriumsulfat und titriert nach einigen Minuten in der Kälte gegen Phenolphthalein. Das bei der Reaktion gebildete Bromid hat die empirische Formel



Zur Analyse von basischem Bleicarbonat löst man 0,3—0,4 *g* Substanz in heißer Salzsäure (auf 0,1 *g* Substanz 10 *ccm* 0,1 n-Salzsäure), verdünnt auf 100 *ccm*, kühlt ab und neutralisiert gegen Dimethylgelb. Dann erwärmt man die Lösung, setzt Kaliumbromid hinzu und titriert mit Lauge gegen Phenolphthalein. Man kann auch ohne Indikator die warme, mit Kaliumbromid versetzte Lösung bis zur bleibenden Trübung titrieren. Der Laugenverbrauch muß genau die Hälfte der zum Lösen verwendeten Salzsäure betragen.

Zur Gehaltsbestimmung von Bleiessig verdünnt man 2 *ccm* Bleiessig mit einer heißen, carbonatfreien Lösung von 1 *g* Kaliumbromid in 50 *ccm* Wasser und titriert, nach dem Absetzen des Niederschlags, gegen Phenolphthalein. Eine zweite Probe pipettiert man unter Umschütteln zu 15—20 *ccm* 0,1 n-Salzsäure, fällt nach einigen Minuten das Blei durch Zusatz einer Lösung von 1 *g* Kaliumsulfat in 15 *ccm* Wasser und titriert dann gegen Phenolphthalein. Bei Verwendung von Tartrat kann man die Titration mit einer einzigen Probe ausführen, denn das bei der Bestimmung des Bleioxyds gefällte Bleisulfat löst sich leicht auf Zusatz von Seignettesalz und Lauge. Die hierzu verbrauchten *ccm* Lauge,

multipliziert mit 0,028448, ergeben die Gramme Bleiacetat (Äquivalentgewicht $= {}^3/_4$ Molgewicht). Bei der Berechnung der nach der ersten Arbeitsweise ausgeführten Titration sind verschiedene Äquivalentgewichte zugrunde zu legen. Wurden bei der ersten Titration a *ccm* 0,1 n-Lauge, bei der zweiten b *ccm* 0,1 n-Säure verbraucht, so ergibt sich in Gramm:

1. Der Gesamt-Bleigehalt nach der Formel: $(a + b) \times Pb \times 0{,}0001$.
2. Der Bleioxydgehalt nach der Formel: $b\ {}^1/_2\ PbO \times 0{,}0001$.
3. Der Bleiacetatgehalt nach der Formel

$$(a + {}^1/_2\ b) \times Pb\ (OOCCH_3)_2 \,.\, 3\ H_2O \times 0{,}0001,$$

wobei $Pb = 207{,}21\ g$, ${}^1/_2\ PbO = 111{,}61\ g$, $Pb(OOCCH_3)_2 \,.\, 3\ H_2O = 379{,}31 g$ beträgt.

B. und H. O. Behrens[1]) haben eine Methode zur Bestimmung kleiner Bleimengen veröffentlicht, welche gestattet, Bleimengen in der Größenordnung von $1\ \gamma$ einigermaßen quantitativ zu bestimmen. Für Bleimengen über $10\ \gamma$ bietet das Verfahren jedoch keine Vorteile vor anderen Methoden; ebenso lassen sich Bleimengen, die wesentlich unter $1\ \gamma$ liegen, nicht genau bestimmen, da es nicht gelungen ist, genügend konstante Bedingungen aufzufinden. Das Verfahren beruht auf der Methode von R. Ehrenberg[2]), der Lösung radioaktives Blei zuzusetzen.

Die Verfasser fällen das Blei als Chromat, setzen eine bekannte Menge aktives Blei hinzu, dessen in der Lösung verbliebene Menge bestimmt werden kann, und da das in Lösung befindliche Blei der Löslichkeit der vorliegenden Bleiverbindung entspricht, so kann die gesuchte Bleimenge errechnet werden. Die Löslichkeit des Bleichromats wird dabei mit $1 \,.\, 10^{-7}$ angegeben.

Zur Ausführung verascht man die zu untersuchende Flüssigkeit nach dem Eindampfen in einer großen Quarzschale bei kleiner Flamme unter Zusatz von 100 *ccm* des destillierten Säuregemisches nach A. Neumann[3]). Dann erhitzt man bis zur Entwicklung weißer Dämpfe unter Zusatz weiterer Mengen dieses Säuregemisches, bis die Lösung völlig klar bleibt. Man raucht die Schwefelsäure so weit ab, daß die Asche beim Abkühlen zu einer weißen, glasartigen Masse erstarrt. Diese löst man unter Aufkochen in etwa 300 *ccm* Wasser, gibt die Lösung in einen Erlenmeyerkolben und leitet nach Zusatz von 1 *ccm* einer 7,7%igen Kupfernitratlösung Schwefelwasserstoff ein. Den Sulfidniederschlag sammelt man auf einem Jenaer Glasfilter und wiederholt die Sulfidfällung im Filtrat im ganzen 3mal. Für die zweite und dritte Fällung wird zum Filtrat der vorhergehenden rund 1 *ccm* der erwähnten Kupfernitratlösung unter gutem Umschütteln zugesetzt. Jeder Sulfidniederschlag wird sofort nach dem Abfiltrieren mit konz. rauchender Salpetersäure und Wasser unter Erwärmung gelöst und in eine Quarzschale, die in einem Exsiccator steht, abgenutscht. Man spült mit rauchender Salpetersäure und Wasser nach, dampft die Lösung auf dem Wasserbad

[1]) Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **164**, 501 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **77**, 139, 143 (1929). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **42**, 791 (1903).

ein und löst den verbleibenden Rückstand in 5 *ccm* einer Mischung von 1 *ccm* 0,5 n-Salzsäure und 4 *ccm* Wasser.

Unterdessen stellt man sich eine Mischung aus 5 *ccm* 0,5 n-Salzsäure, 5 *ccm* Wasser und 15 *ccm* der erwähnten Kupfernitratlösung her. Man versieht ferner 4 Hartglaszentrifugengläser mit Etiketten und gibt in das zweite, dritte und vierte Zentrifugenglas je 4 *ccm* der Lösung. Dann entnimmt man der kleinen Quarzschale 1 *ccm* der Lösung des Rückstandes, überträgt in das Zentrifugenglas 2, mischt gut durch und überträgt aus dieser Mischung wieder 1 *ccm* in das Zentrifugenglas 3. Nach gutem Durchmischen des Inhalts pipettiert man 1 *ccm* aus dem Zentrifugenglas 3 und verwirft ihn. Das Glas 4 dient als Kontrolle. Zu dem Inhalt in der Quarzschale und in die Röhrchen 2—4 gibt man 2 *ccm* 0,5 n-Natronlauge und 1 *ccm* Eisessig und spült dabei den Inhalt der Quarzschale in das Zentrifugenglas 1. Die nicht völlig klaren Lösungen zentrifugiert man bei 4000 Umdrehungen 1 Stde. lang. Dann bringt man von den klaren Lösungen jeweils 6 *ccm* in paraffinierte Zentrifugengläser und versetzt sie mit je 2 *ccm* einer Mischung aus gleichen Teilen einer gesättigten Kaliumbichromatlösung und der aktiven Bleilösung (Thorium B). Die Röhrchen kommen für 12 Stdn. bei Zimmertemperatur in die Schüttelmaschine und werden dann mindestens 2 Stdn. scharf zentrifugiert. In 2 *ccm* der überstehenden Lösung bestimmt man nach dem Eindampfen die Aktivität; die gefundenen Aktivitäten werden in Prozenten der entsprechenden Menge der zugesetzten aktiven Lösung ausgedrückt. Zu der Bestimmung der Aktivität entnimmt man aus dem Röhrchen 4 sofort nach dem Zumischen der aktiven Lösung 2 *ccm*.

Die Methode läßt sich sowohl zur Bestimmung kleiner Bleimengen in Urin als auch in Leitungswasser verwenden. W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

P. Haas.

Pflanzenphysiologische Mikrochemie (organisch und anorganisch). M. Levy[1]) beschreibt eine Mikro-Kjeldahlbestimmung für Stickstoffmengen von 0,5—6 γ, die auf direkter Neßlerisierung eines Kjeldahl-Aufschlusses[2]) mit Hilfe eines Pulfrichphotometers beruht. Der durchschnittliche Fehler im erwähnten Bereich beträgt $\pm$ 0,03 γ, entsprechend 1—10% des Stickstoffgehaltes. — Apparatur: 1. Reaktionsgefäß (Gesamtinhalt etwa 2,5 *ccm*): Hitzefestes Mikroprobierglas mit kugeliger Auftreibung. 2. Mikrobrenner mit Nadelventil. 3. Aufschlußgestell mit einem Halter aus Bandfedern für jedes der Probiergläser, darunter je eine feine Glasdüse für die Gasflamme. Die Gaszufuhr wird mit einem Schraubenquetschhahn geregelt. 4. Halbautomatische Pipetten[3]) (vor

[1]) Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **21**, Nr. 6 (1936). — [2]) Siehe O. Folin und H. Wu, vergl. diese Ztschrft. **66**, 196 (1925). F. Koch und T. L. Mc Meekin, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 2066 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 470 (1925). — [3]) Modifikation der automatischen Pipette von K. Linderstrom-Lang und H. Holter, Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **19**, Nr. 4 (1931); Ztschrft. f. physiol. Chem. **201**, 9 (1931); vergl. diese Ztschrft. **99**, 288 (1934).

allem für den Zusatz des Neßler-Reagenses) mit capillarer Verengung nahe der Spitze anstatt einer Marke. Bei den kleineren Pipetten („Spitzenpipetten") erzeugt man die Capillare, indem man die gewünschte Stelle des Spitzenteiles mittels einer Stichflamme einfallen läßt. Bei den weiteren Pipetten wird eine Stelle des Rohres ausgezogen und dann verdickt. Die Feineinstellung erfolgt durch Abschneiden der Spitze. Man verwendet Pipetten von 7, 50, 300, 700 *cmm* für Stickstoffgehalte von 0,5 –4 γ; für Gehalte bis zu 6 γ wird die 700 *cmm*-Pipette durch eine solche von 1200 *cmm* ersetzt. [In diesem Falle beträgt das Endvolumen 1,5 *ccm* und die Eichkurve (siehe unten) ist für dieses Volumen zu konstruieren.] 5. Rührvorrichtung: Ein Stück Glasrohr wird zu einer langen Capillare (z. B. 0,3 *mm*) ausgezogen, senkrecht über einem mit Zahntrieb verschiebbaren „Titriertischchen" eingespannt und mit einer Luftzuleitung verbunden. 6. Holzblock mit drei Zapfen[1]) zum Fixieren von (1) auf dem Titriertischchen. 7. Pulfrichphotometer (Zeiss) mit Filter S 43[2]) und Mikroküvetten, die bei 10 *mm* Tiefe 0,2 *ccm* Flüssigkeit fassen. — Reagenzien: 1. Veraschungsflüssigkeit[3]): 6 n-Schwefelsäure mit Selen- und Kaliumsulfatgehalt. 2. Neßler-Reagens nach Folin-Wu. Die dazu verwendete 10%ige Natronlauge soll bis auf 1% genau 2,5 n sein.

Ausführung: Man pipettiert je 7 *cmm* Wasser auf den Boden einer Reihe von Aufschlußröhrchen. Jeder einzelne Mikrotomschnitt einer gleichzeitig hergestellten Schnittserie wird mit einer Glasnadel vom Messer abgehoben und in je einem der Wassertröpfchen abgeschwemmt. Dann pipettiert man je 50 *cmm* verdünnte Lösung (1) hinzu und bringt die in einem Blechgestell stehenden Röhrchen auf etwa $1^1/_2$ Stdn. in einen auf 130° eingestellten Trockenschrank. Erster Aufschluß. Man lehnt eines der Röhrchen an ein Drahtgestell und erhitzt es vorsichtig mit 2 *mm* hoher Flamme. Die im Oberteil des Röhrchens kondensierten Tröpfchen werden durch gerade hinreichendes Bestreichen mit der auf 2 *cm* vergrößerten Flamme entfernt und der Aufschluß wird mit kleiner Flamme weiter erhitzt. Im Original sind kleine Kunstgriffe zur Behebung verschiedener Störungen bei der Veraschung angegeben. Sobald die Flüssigkeit gelb bis farblos ist, wird das Röhrchen in das Bandfedergestell (siehe oben) gebracht. Zweiter Aufschluß. Der Rohrboden wird direkt von der Flamme bestrichen, die so eingestellt wird, daß der Kondensationsring etwa 1 *cm* über dem Boden liegt. Nach vollendetem Aufschluß wird das Erhitzen sofort eingestellt. Der zweite Aufschluß erfordert sehr wenig Aufsicht und dauert 30 min. Man hält das Röhrchen fast waagerecht und läßt 700 *cmm* destilliertes Wasser möglichst kräftig direkt in den Aufschluß einlaufen. Dieser löst sich meist sofort, spätestens nach 2stündigem Stehen. Das Röhrchen wird in den Holzblock und dieser auf das Titriertischchen unter die Rührvorrichtung gestellt, durch die bereits Luft streicht. Man füllt die 300 *cmm*-Pipette mit (2), hält sie

[1]) K. Linderstrøm-Lang und H. Holter, Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **19**, Nr. 14 (1933). — [2]) Siehe C. Urbach, Biochem. Ztschrft. **259**, 351 (1933). — [3]) M. F. Lauro, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 401 (1931); vergl. diese Ztschrft. **97**, 451 (1934).

in der linken Hand, wobei man den an der Pipette befestigten Schlauch im Mund hält. Das Tischchen wird nun mit der linken Hand so hoch geschraubt, daß die Spitze des Luftrührers eben den Gefäßboden erreicht. In diesem Augenblick bläst man das Reagens ein und senkt dann die Platte des Tischchens. Nach Herausnehmen aus dem Block neigt man das Röhrchen vor- und rückwärts. Das Photometer wird 10—90 min nach Zusatz von (2) abgelesen. Alle Ablesungen werden im Vergleich mit einer wie oben bereiteten Blindprobe vorgenommen. Die Stickstoffmenge ergibt sich aus einer Eichkurve, die mit einer Lösung von reinstem trockenen Ammoniumchlorid konstruiert worden ist. Die Lage der Eichkurve hängt von der Größe der zur Bereitung der Lösung verwendeten Pipetten ab; diese dürfen daher ohne Nachkalibrierung nicht gewechselt werden. Für jeden frischen Ansatz von (2) ist eine neue Eichung vorzunehmen. In 6—7 Stdn. können 30 Proben analysiert werden, einschließlich der Mikrotomarbeit. Beispiel: Ein Gerstenkorn wird 48 Stdn. in Wasser von 13,5° eingeweicht und dann 12 Stdn. auf — 10° gehalten. Nun wird mittels der Vorrichtung von H. Holter und K. Linderstrøm - Lang[1]) ein Cylinder aus dem weitesten Teil des Kornes ausgestochen und an das Mikrotom so anfrieren gelassen, daß die Furche des Kornes zuerst angeschnitten wird. Für jede Einzelbestimmung werden 1—2 Schnitte verwendet.

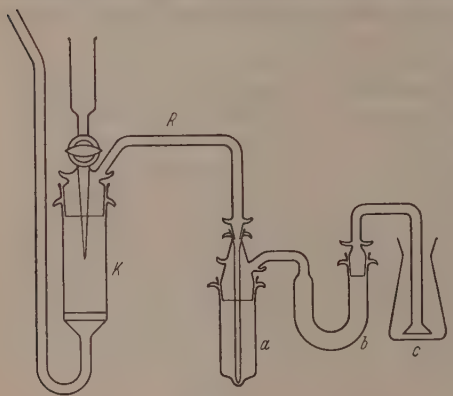


Abb. 7.

Die Bestimmung kleiner Mengen von Fluor in pflanzlichem und tierischem Material von A. Mayrhofer und A. Wasitzky[2]) (mit W. Korn) ist eine Weiterentwicklung des Verfahrens von A. Mayrhofer, Chr. Schneider und A. Wasitzky[3]). Die indirekte Fluorbestimmung wird in Form einer modifizierten Kieselsäurebestimmung von C. Urbach[4]) ausgeführt. — Apparatur zur Destillation des Siliciumtetrafluorids (Abb. 7): Das Zersetzungsgefäß K hat das Aussehen eines Probierglases mit kegelförmigem Boden. Die Grundfläche des umgekehrten Kegels wird von einer eingeschmolzenen Glasfilterplatte Nr. 1 gebildet, auf die

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **226**, 149 (1934). — [2]) Mikrochemie **20**, 29 (1936). — [3]) Biochem. Ztschrft. **251**, 70 (1932); vergl. diese Ztschrft. **99**, 154 (1934); **91**, 84 (1933). A. Mayrhofer und A. Wasitzky, Biochem. Ztschrft. **204**, 62 (1929); vergl. diese Ztschrft. **78**, 164 (1929). Weiteres Schrifttum im Original. — [4]) Mikrochemie **14**, 189 (1933/34); vergl. diese Ztschrft. **99**, 455 (1934).

das Probematerial gelegt wird. In die Kegelspitze (unter der Filterplatte) mündet das U-förmig aufwärtsgebogene Einleitungsrohr, an das die unten beschriebene Lufteinleitungsanlage angeschlossen wird. Das durch das Rohr R angeschlossene Absorptionsgefäß a hat 6—8 *ccm* Fassungsraum. Im übrigen unterscheidet sich die Apparatur von der bei Mayrhofer, Schneider und Wasitzky beschriebenen nur in folgendem: Das U-Rohr b faßt 4—5 *ccm* Flüssigkeit, das Ableitungsrohr von b ist eingeschliffen. Alle Schliffe tragen Federklammern. b und das Erlenmeyer-Schutzkölbchen c sind bis zur vermutlichen Höhe der Vorlageflüssigkeit innen versilbert. Die Lufteinleitungsanlage unterscheidet sich von der bei Mayrhofer, Schneider und Wasitzky beschriebenen in folgenden Punkten: Es ist nur eine große Flasche vorhanden, in deren Tubus das Wasser direkt aus der Leitung hineingedrückt wird. Im oberen Flaschenhals steckt außer dem Luftableitungsrohr ein offenes Quecksilber-Manometer. Man kann sicherheitshalber eine Reserveflasche mittels eines T-Stückes einschalten. Die Reinigungsapparate sind in etwas anderer Reihenfolge angeordnet und, mit folgenden Ausnahmen, dieselben wie in der erwähnten Arbeit: Es ist nur eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure vorhanden, aber ein zweites U-Rohr mit geschmolzenem Calciumchlorid und ein U-Rohr mit Glasperlen und etwas Schwefelsäure. Die Luftzufuhr wird durch zwei in der Trocknungsanlage angebrachte Schraubenquetschhähne geregelt. — Reagenzien: 1. Ammoniummolybdatreagens, 2. Hydrochinonlösung, 3. Carbonatsulfitlösung, alle wie bei R. D. Bell und E. A. Doisy[1]) und bei C. Urbach[2]), aber die Ansätze sind nur je $^1/_5$ der ursprünglich angegebenen. Als Vergleichslösungen dienen statt der Natriumsilicat- bezw. Silicomolybdänsäurelösungen lange Zeit haltbare Standardlösungen, bestehend aus I. Kupfersulfatlösung: 4 *g* wasserfreies Kupfersulfat, in 200 *g* destilliertem Wasser gelöst; II. Pikrinsäurelösung: 0,5 *g* Pikrinsäure, in 250 *g* destilliertem Wasser gelöst. Aus diesen beiden Standlösungen werden die Vergleichslösungen wie folgt hergestellt: 25 *ccm* I werden mit destilliertem Wasser auf 50 *ccm* verdünnt. Von dieser Lösung werden steigende Mengen in zwölf vollkommen gleiche Probiergläser einpipettiert. Dann wird Ammoniak so lange tropfenweise zugesetzt, bis der entstandene Niederschlag in Lösung gegangen ist. Man füllt auf je 9,5 *ccm* auf, fügt die entsprechende Menge II, die am besten ebenfalls mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt wird, hinzu und ergänzt auf je 10 *ccm*. Die Verdünnungen müssen mit einer frisch hergestellten Natriumsilicatlösung genau bekannten Gehaltes eingestellt werden, was im Original an einem Beispiel erläutert wird. Zum endgültigen colorimetrischen Vergleich der Probe mit den ihr ähnlichsten Gliedern der Reihe dient am besten das „Coloriskop" von Leitz-Wetzlar. Vor der Milchglasscheibe des Apparates ist ein „Lifa"-Grünfilter Nr. 208 angebracht. Apparat und künstliche Lichtquelle werden auf einer Platte fixiert.

[1]) Phosphorbestimmung: Journ. of Biol. Chem. **44**, 55 (1920); vergl. diese Ztschrft. **70**, 92 (1927). A. P. Briggs, Journ. of Biol. Chem. **59**, 255 (1924); vergl. diese Ztschrft. **70**, 206 (1927). [2]) a. a. O.

Unter den Versuchsbedingungen sind noch Unterschiede von 10 γ Fluor erkennbar. Die anderen Reagenzien sind dieselben wie bei Mayrhofer, Schneider und Wasitzky.

Ausführung: 1. Veraschung. Das Probematerial (z. B. 50—100 g lufttrockenes Pflanzenmaterial) wird in einer geräumigen Schale aus rostfreiem Stahl mit $^1/_5$ seines Gewichtes an 33%iger Natronlauge gleichmäßig durchfeuchtet, im Trockenschrank vollständig getrocknet und über kleiner Flamme vorsichtig verkohlt. Es empfiehlt sich, das Erhitzen mehrmals zu unterbrechen und die Substanz nach dem Erkalten mit einem Pistill zu grobem Pulver zu zerdrücken. Man bringt das vollkommen verkohlte Pulver unter Nachspülen mit heißem Wasser quantitativ in ein Becherglas, erhitzt dieses einige Zeit auf dem Wasserbad, säuert mit verdünnter Schwefelsäure ganz schwach an und macht mit Sodalösung wieder alkalisch. Nach längerem Stehen auf dem Wasserbad filtriert man nach vollständigem Absitzen des entstandenen Niederschlages durch eine Nutsche mit Schwarzbandfilter von Schleicher & Schüll. Das Filtrat wird eingedampft und dessen Rückstand ganz schwach geglüht. Der Niederschlag wird im Trockenschrank getrocknet und verascht. Soll in der Substanz auch der Jodgehalt bestimmt werden, so wird die Asche mehrmals mit 90%igem Alkohol ausgekocht und das Jod im alkoholischen Extrakt nach A. Mayrhofer und A. Wasitzky[1]) und A. Mayrhofer, Chr. Schneider und A. Wasitzky[2]) bestimmt. Zur Fluorbestimmung wird die Asche bezw. der nach der Alkoholextraktion zurückgebliebene Anteil oder ein aliquoter Teil davon (5—7 g) wie bei Mayrhofer, Schneider und Wasitzky[3]) weiterverarbeitet und in den Kolben K gebracht. 2. Die Destillation des Siliciumfluorids aus der vollkommen getrockneten Substanz oder (bei Naturstoffen) aus dem mit essigsaurer Lanthanacetatlösung erhaltenen Niederschlag wird wie bei Mayrhofer, Schneider und Wasitzky ausgeführt, jedoch mit folgenden Unterschieden: Das gefüllte Kölbchen wird vor der Destillation nochmals $^1/_2$ Stde. im Trockenschrank erhitzt. c wird mit 1 *ccm* 5%iger kieselsäurefreier Natronlauge und 4 *ccm* destilliertem Wasser beschickt. Die Temperatur wird während der $1^1/_2$—2stündigen Destillation auf 180° bis höchstens 200° gehalten und die Luft im Tempo von 4—5 Blasen je Sek. durchgeleitet. Die Absorptionsflüssigkeiten werden in eine Platinschale gespült und auf 3—4 *ccm* eingeengt. Bei geringen Fluorgehalten können mehrere Destillate aus einer größeren Aschenmenge zur colorimetrischen Endbestimmung vereinigt werden. Sollte kein kieselsäurefreies Ätznatron vorhanden sein, so ist für die zur Vorlage verwendete Lauge der Silicium- bezw. der äquivalente Fluorgehalt wie unten zu bestimmen und vom Endergebnis abzuziehen. Mit allen Reagenzien sind Blinddestillationen auszuführen. 3. Die Colorimetrie des als Siliciumtetrafluorid übergehenden Siliciums — demnach indirekt des Fluors — wird in 10 *ccm* Flüssigkeit durch Vergleich in Probiergläsern mit der Standardreihe (siehe oben) ausgeführt, deren Farbunterschiede

[1]) a. a. O. — [2]) a. a. O. — [3]) a. a. O.; vergl. hierzu auch diese Ztschrft. 99, 154, insb. 156 (1934).

je 10 γ Fluor entsprechen. Die eingeengten Absorptionsflüssigkeiten werden mit möglichst wenig Waschwasser in ein mit Chromschwefelsäure gereinigtes, getrocknetes Probierglas gespült. Nun neutralisiert man vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, setzt je 1 *ccm* (1) und (2), nach 5 min 3 *ccm* (3) zu und colorimetriert nach 10 min. Bei größeren Fluormengen kann ein aliquoter Teil des Destillates verwendet werden. Die ungefähre Zusammensetzung der farbengleichen Standardlösung ist im Original tabellarisch angegeben. Die drei ersten Reihenglieder sind nur zu verwenden[1]), wenn es unbedingt nötig ist. Das Vergleichsoptimum liegt bei Nr. 5—7, entsprechend einem Gehalt von etwa 22 γ Si = 60 γ F. Die Gegenwart von Fluor in den Mengenverhältnissen, wie sie bei der Destillation als Siliciumtetrafluorid vorkommen, beeinflußt den Farbton der Kieselsäurereaktion nicht.

Die Methode ist in dem Bereiche, der für biologisches Material in Betracht kommt, verläßlich.

Bei der nephelometrischen Mikrochlorbestimmung von organischen Substanzen von F. Alten und E. Hille[2]) werden Silberchloridtrübungen bis zu einer Bestimmungsgrenze von 10 γ Cl in 100 *ccm* Lösungsmittel gemessen. Die Ausfällung wird in Gegenwart eines Gemisches von Nitraten ein- und mehrwertiger Metalle und mit Dextrin als Schutzkolloid ausgeführt, indem man die Chloridlösung in überschüssige, schwach saure[3]) Silbernitratlösung einfließen läßt. Der Trübungswert kann mit Filter L_2 (grün) oder L_3 (blau) und den Vergleichshelligkeiten 2 oder 3 des Pulfrichphotometers gemessen werden[4]). Man benutzt ein Meßgefäß nach Zangemeister und bestimmt nur die relative Trübung.

Nitratgemisch: 170 *g* $NaNO_3$, 59 *g* $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$, 63 *g* $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$, 17 *g* $AgNO_3$, zu 5 *l* gelöst.

Ausführung: Der Chlorbestimmung in Pflanzenmaterial geht eine Veraschung voraus, die eine Umarbeitung des Verfahrens von Fr. E. Beamish[5]) darstellt: Von der feingepulverten Probe werden 25 *mg*[6]) in ein Nickeltiegelchen eingewogen und mit 5—10 *mg* Lactose und einer gewogenen Menge von 50 *mg* Natriumsuperoxyd versetzt. Nach gründlichem Verreiben mit einem Glasstab bringt man den Tiegel auf 45 Sek. in die heißeste Stelle einer Bunsenflamme und spült die Schmelze nach dem Erkalten mit 3 × 2 *ccm* Wasser unter Benutzung eines kleinen Gummiwischers quantitativ in ein auf 10 *ccm* markiertes Reagensglas. Nach Zusatz eines Tropfens Bromthymolblaulösung neu-

[1]) Unterstes Standardglied: 0,15 *ccm* I (wie oben verdünnt), 0,01 *ccm* II (wie oben verdünnt), 10 *ccm* Wasser; oberstes Standardglied: 2,4 *ccm* I (verdünnt), 0,18 *ccm* II (verdünnt), 10 *ccm* Wasser. — [2]) Mikrochemie **19**, 118 (1936). — [3]) Siehe R. Zsigmondy, Kolloidchemie I, 5. Aufl., S. 168 (1925). — [4]) Meist L_3 und Vergleichshelligkeit 3; bei dauernder Bestimmung von Mengen unter 25 γ Cl verwendet man Vergleichshelligkeit 2. — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 352 (1934); **5**, 348 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 430 (1935). — [6]) Mit einem Chlorgehalt von 10—250 γ. Sind andere Chlorwerte zu erwarten, so ist die Einwage entsprechend zu ändern.

tralisiert man mit 5%iger Salpetersäure, versetzt mit 0,5 *ccm* 10%iger Schwefelsäure, stellt das Probierglas auf 1 Stde. in ein Wasserbad von 70—80° und schüttelt zeitweise kräftig durch. Nach dem Erkalten wird mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt und durch ein gehärtetes 7 *ccm*-Filter (Schleicher & Schüll Nr. 589) in ein zweites Reagensglas filtriert. Außerdem wird ein Blindwert bestimmt. Die Gefäße haben peinlichst sauber, der Arbeitsraum hat frei von Salzsäuredunst zu sein. Die erhaltenen Lösungen werden dann nephelometrisch untersucht: In ein 50 *ccm*-Meßkölbchen werden 25 *ccm* Nitratgemisch einpipettiert, das man kurz vorher durch ein hartes „Delta"-Faltenfilter Nr. $311^3/_4$ filtriert hat. Nun läßt man aus einer Pipette mit Capillarspitze unter kräftigem Umschwenken des Kölbchens 5 *ccm* der zu untersuchenden Lösung zulaufen, die vorher mit Natronlauge bezw. Salpetersäure neutralisiert und auf je 10 *ccm* mit 0,5 *ccm* 10%iger Schwefelsäure versetzt worden ist. Der Kölbcheninhalt wird mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt. Nach $^1/_2$ Stde. kann man mit der Trübungsmessung beginnen, die binnen 3 Stdn. beendet sein muß. Der Chlorgehalt ergibt sich aus den gefundenen Trübungswerten von Natriumchlorid-Standardlösungen. Es genügt, wenn man dazu die relative Trübung von 25, 50, 100 und 200 γ Cl bei gleicher Temperatur, gleichem Nitratgemisch, Anwesenheit von 0,5 *ccm* 10%iger Schwefelsäure in 10 *ccm* Chloridlösung bestimmt. Bei den Probe- und Standardlösungen ist der entsprechende Blindwert abzuziehen.

Die Methode ergibt bei verschiedenen Nutzpflanzen gute Übereinstimmung mit makrochemisch gefundenen Werten.

B. Broda[1]) prüft Chinalizarin[2]), Titangelb[3]) und Azoblau[4]) auf ihre Verwendbarkeit zum mikro- und histochemischen Magnesiumnachweis in Pflanzengeweben und im Innern von Pflanzenzellen. — Chinalizarin gibt mit Magnesiumsalzen in alkalischer Lösung eine Blaufärbung bezw. einen blauen Niederschlag. Beim Magnesiumnachweis stören in Gegenwart eines Alkaliüberschusses weder Aluminiumsalze, noch Strontium-, Barium- und Calciumsalze. Ammoniumsalze und Phosphorsäure setzen die Empfindlichkeit der Reaktion herab, Nickel und Kobalt stören durch Bildung von Farbverbindungen. Calciumoxalat siehe unten. Wäßrige oder alkoholische Titangelblösung färbt sich durch Lauge orangegelb und wird auf Zusatz von Magnesiumsalzen rosa. Calciumsalze verstärken letztere Färbung. Aluminium-, Zink-, Zinnsalze und die gefärbten Nickel-, Mangan-, Chrom- und Eisen-Ionen stören durch Bildung farbiger Niederschläge. Alkalische

[1]) Wiadomości farmac. **63**, 6, 15 (1936). — [2]) Fr. L. Hahn, Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 127 (1929); vergl. diese Ztschrft. **80**, 198 (1930). Fr. L. Hahn, H. Wolf und G. Jäger, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1394 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 106 (1925). Pflanzenmikro- und histochemische Anwendung: R. Rißmann, Planta **9**, 195, insb. 240 (1929). — [3]) I. M. Kolthoff, Biochem. Ztschrft. **185**, 344 (1927); Chem. Weekbl. 24, 254 (1927); vergl. diese Ztschrft. **74**, 254 (1928). Pflanzenmikro- und -histochemische Anwendung: H. D. Eilers, Chem. Weekbl. **24**, 448 (1927). — [4]) E. Eegriwe, diese Ztschrft. **76**, 354 (1929).

Azoblaulösung ist rosa und gibt mit Magnesium Violettfärbung. Die Empfindlichkeit der drei Farbstoffe ist bei phytochemischen Untersuchungen wesentlich geringer als in vitro[1]). Da sich die Farbe der reinen Reagenzien bei kleinen Magnesiummengen von der des Magnesiumlackes manchmal schwer unterscheiden läßt, vergleicht man die Färbung des untersuchten Objekts mit dem reinen Magnesiumlack mittels eines Reichertschen Vergleichsokulars. — Reagenzien: 1. Chinalizarin: 1 Teil Farbstoff + 5 Teile krystallisiertes Natriumacetat[2]) werden im Mörser verrieben. Aus einer kleinen Menge des Gemisches wird eine 0,5%ige Lösung in 5%iger Natronlauge bereitet (1 Tag haltbar). 2. 0,2%ige wäßrige Titangelblösung. 3. 0,1%ige wäßrige Azoblaulösung. 4. 10%ige wäßrige Natronlauge. — Ausführung: Man bringt 1–2 Tropfen Reagens auf einen Schnitt, der auf dem Objektträger liegt, und legt ein Deckglas auf. Bei Verwendung von (2) oder (3) gibt man auf den Schnitt je 1–2 Tropfen Reagens und (4). Dieser Nachweis wird vor allem auf Samen, außerdem auf andere pharmakognostische Rohstoffe sowie auf Pflanzenorgane angewendet, die krystallinische Magnesiumverbindungen enthalten.

Magnesium ist in den Samen vor allem in den Globoiden der Aleuronkörnchen lokalisiert; die Färbungen durch die erwähnten Farbstoffe treten nach einigen Minuten auf und bleiben lange Zeit bestehen. Die in vielen Samen enthaltenen fetten Öle stören und sind durch Behandeln der Schnitte mit Alkohol-Äther zu entfernen. Chinalizarin färbt die Globoide mehr oder weniger tief blau, besonders deutlich nach Stehen des Präparats über Nacht. Titangelb färbt die Globoide ziegelrot bis rosa, Azoblau violett. Schwache Vergrößerung genügt in allen drei Fällen. Im Original sind morphologische Einzelheiten und zahlreiche Beispiele von Drogen angegeben. Die magnesiumhaltigen Schleimzellen von pflanzlichen Rohstoffen, z. B. Heilpflanzenwurzeln, werden im allgemeinen von den erwähnten Farbstoffen angefärbt. Aber die Färbung dieser Zellen ist unspezifisch und bloß intensiver als die von gewöhnlichen, gleichfalls magnesiumhaltigen Basalzellen. Diagonalschnitte von frischen Stengeln von *Saccharum officinarum*, die Magnesium an Phosphorsäure gebunden enthalten, werden eine Zeit lang in 96%igen Alkohol gelegt, dann auf einem Objektträger mit Farbstofflösung versetzt. Man erkennt hauptsächlich in den Intercellularräumen deutlich große, unregelmäßige Sterne und Drusen, die je nach dem angewendeten Farbstoff gefärbt sind. Phosphorsäure stört nicht. Am Beispiel von Blatt, Stengel, Wurzeln und Ranken von *Panicum virgatum*[3]) wird gezeigt, daß sich die erwähnten Farbstoffe für den Magnesiumnachweis in den Geweben verschiedener Organe derselben Pflanze eignen. Eine Kombination der Methode von A. F. W. Schimper[4]) mit der Verwendung der erwähnten Farbstoffe kann zur raschen Iden-

[1]) Erfassungsgrenzen siehe bei E. Egriwe, a. a. O. — [2]) Fr. L. Hahn, Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 127, insb. 135 (1929). — [3]) Siehe N. A. Monteverde, Botan. Zentrbl. **43**, 327 (1890). C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe **I**, 2. Aufl. (1929). — [4]) Flora **73**, 27 (1890).

tifizierung von Magnesium dienen: Die entfetteten Schnitte (z. B. von Samen) werden mit gesättigter Natriumammoniumphosphat-Lösung versetzt und die etwa entstandenen Magnesiumammoniumphosphat-Krystalle durch Eintragen der Schnitte in eine der drei Farbstofflösungen identifiziert.

Die Richtigkeit der Angabe von Fr. L. Hahn[1]), daß Chinalizarin in ammoniakalischer Lösung auch als Reagens auf Calciumoxalat verwendet werden kann, wird an Stengelschnitten von *Rheum rhaponticum* mit Hilfe ziemlich konzentrierter ammoniakalischer Reagenslösung bestätigt.

Man kann diese Farbstoffe im allgemeinen zur Identifizierung uncharakteristisch oder in geringer Menge ausgefallener Ammoniummagnesiumphosphat-Krystalle verwenden, die man bei einer Krystallfällungsreaktion erhalten hat. Auf dem Gebiet der Pflanzen-Mikrohistochemie müssen diese Farbreaktionen durch andere Nachweise bestätigt werden.

Zur Mikrobestimmung von Lignin arbeitet A. J. Bailey[2]) die Methode von J. H. Ross und J. C. Potter[3]) zu einem Mikroverfahren aus. Nach einer umfangreichen Übersicht über die Isolierungs- und Bestimmungsmethoden des Lignins samt den dabei auftretenden Fehlerquellen gibt er folgende Ausführung an: Das ganze Holzmuster wird fein geraspelt, wobei Verstäuben möglichst vermieden wird. Ein 5 *ccm*-Becherglas wird zuerst leer, dann mit einer Probe von 3 *mg* bei 105° getrocknet, im Exsiccator erkalten gelassen, schnell in ein Wägeglas gebracht, das im Gehäuse der Mikrowaage aufbewahrt worden ist, und gewogen. Die Probe wird mit 40%igem Formaldehyd (z. B. 2 Tropfen oder 40 *mg*) befeuchtet, mit dem 1,64fachen dieses Gewichtes (z. B. 65,5 *mg*) an 72%iger Schwefelsäure versetzt und unter häufigem Rühren etwa 10 min stehen gelassen. Dann gibt man 95%ige Schwefelsäure von der 2,76fachen Gewichtsmenge des Formaldehyds (z. B. 110,5 *mg*) hinzu und rührt einigemal bis zur vollständigen Lösung. Man kann gegebenenfalls auf dem Wasserbad bei 60—65° erwärmen. Die Endkonzentration der Schwefelsäure überschreitet 72% nicht. Das Gewichtsverhältnis 1:1,64:2,76 wird dadurch eingestellt, daß man den Enden kleiner Pipetten eine solche Weite gibt, daß 1 Tropfen das entsprechende Gewicht (bezw. den aliquoten Teil) des betreffenden Reagenses darstellt. Eine kleine Schwankung in der Gesamtmenge der Reagenzien ändert das Ergebnis nicht, wofern nur die Säurekonzentration 72% nicht überschreitet. Nach vollständiger Auflösung werden 7 Tropfen Chloroform-Essigsäure (1:6) zugesetzt, dann wird die Lösung mit 4 *ccm* Wasser verdünnt und gut gerührt. Das Chloroform wird auf dem Wasserbad verjagt, das Lignin

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 207 (1932); vergl. diese Ztschrft. **95**, 188 (1933). — [2]) Mikrochemie **19**, 98 (1936). — [3]) Pulp Paper Mag. Canada **29**, 569 (1930); vergl. diese Ztschrft. **92**, 155 (1933). Siehe auch J. H. Roß und A. C. Hill, Pulp Paper Mag. Canada **29**, 541 (1930); vergl. diese Ztschrft. **92**, 154 (1933). L. E. Wise und A. M. Fairbrother, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 253 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 154 (1933).

durch einen tarierten, bei 130° getrockneten und nach dem Erkalten im Wägeglas gewogenen Platin-Gooch tiegel mit Platinschwamm-Filterplatte filtriert und mit 2 *ccm* 5%iger Salzsäure gewaschen. Man trocknet und wägt den Tiegel wie oben, was nach Veraschung seines Inhaltes wiederholt wird. Nach dieser Methode wird Kernholz von Douglas- und Hemlocktanne sowie Sitkafichte analysiert. Die Resultate stimmen mit den makroanalytisch nach Ross und Potter ermittelten recht gut überein.

Über die Bildung von Kaliumeugenolat-Krystallen bei der Untersuchung von Pflanzenaschen[1]) in Nelkenöl berichtet Hariklia Tzoni[2]). Werden Blattaschenpräparate in Nelkenöl hergestellt, so zeigen sich nach einigen Stunden, spätestens nach 1 Tag, in der Blattasche (meist in den Nerven und längs dieser) stark lichtbrechende, gut ausgebildete Krystalle von Kaliumeugenolat[3]), das sich bei der Einwirkung des Nelkenöls auf das in der Asche enthaltene Kaliumcarbonat bildet. Die Krystalle bilden vielfach dichte Haufen oder einen Krystallbrei. Werden bei einigen Freilandpflanzen die Blattaschen in Nelkenöl zu verschiedenen Zeiten untersucht, so wechselt die Menge der Krystalle sehr stark. Bei manchen Pflanzenarten fehlen diese Krystalle überhaupt, obwohl die mikrochemische Prüfung ihrer intakten Blätter reichlich Kalium ergibt. Das Ausbleiben bezw. die starke Hemmung dieser Krystallbildung hängt vor allem von fein verteilter Kieselsäure ab[4]), und zwar entweder von dieser allein oder von Calciumcarbonat im Verein mit Kieselsäure. Calciumcarbonat allein, ferner geformte Kieselsäurekörper und Membranverkieselungen sind ohne merklichen Einfluß.

Nach Y. Kondo[5]), der Mikroreaktionen auf Phenole bearbeitet hat, die im Pflanzenstoffwechsel auftreten, tritt die blutrote Farbreaktion von M. Clara[6]), die Carbolsäure mit Echtrotsalz B gibt, nur mit konzentrierteren Carbolsäurelösungen (z. B. 1:100) auf. In sehr verdünnten Lösungen jedoch (z. B. 1:100000) entsteht orangegelbe Färbung. Echtrotsalz B (Dr. K. Hollborn & Söhne, Leipzig) (p-Nitro-o-methoxy-Benzolantidiazotat) ist in fester Form unzersetzt haltbar. Ausführung im Probierglas: Man kühlt ein Probierglas, das 3 *ccm* Probelösung enthält, in einem Becherglas mit fein zerkleinertem Eis oder Eis-Kochsalz. 3 *ccm* wäßrige, gekühlte, 0,05%ige Echtrotsalz-B-Lösung wird mit einer Messerspitze Lithiumcarbonat versetzt und mit der eisgekühlten Probelösung vereinigt. Dabei muß rasch gearbeitet werden! Carbolsäure gibt eine orangegelbe Färbung noch bis zu einer Grenzkonzentration von 0,0003%; bei Verwendung von 3 *ccm* 0,1%iger Reagenslösung ist die Grenzkonzentration 0,0002%. Bei Lösungen mit weniger als 0,003% Carbolsäure tritt jedoch ein spärlicher Niederschlag auf.

[1]) Siehe F. Molisch, Sitzungsber. Akad. Wissensch. Wien, Abt. I, **129**, 261 (1930). J. Kisser, in E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. XI, Teil IV, S. 193 (1931). — [2]) Mikrochemie **19**, 208 (1936). — [3]) Siehe den histochemischen Eugenolnachweis von F. Molisch, Mikrochemie der Pflanze, 3. Aufl. (1923). — [4]) Siehe H. v. Mohl, Botan. Ztg. **19**, 209 (1861). J. Kisser, a. a. O. — [5]) Mikrochemie **19**, 214 (1936). — [6]) Ztschrft. wiss. Mikroskopie **51**, 316 (1935).

0,05- und 0,1%ige wäßrige Echtrotsalz-B-Lösungen eignen sich zur colorimetrischen Bestimmung von Karbolsäuremengen unter etwa 0,01%. Stärkere Lösungen müssen entsprechend verdünnt werden. — Zur Ausführung des Nachweises als Tüpfelreaktion eignen sich wäßrige 0,05- oder 0,1%ige Reagenslösungen am besten. Bei Gegenwart reichlicher Karbolsäuremengen (z. B. 1:100) ist der Fleck kräftig violettrot, bei geringen (z. B. 1:100000) ist er orangegelb. Die Reaktion läßt sich im Bereiche der besten Schätzbarkeit und mit Verwendung von 7 *cm* langen, aus Barometercapillaren hergestellten und auf 0,01 *ccm* markierten Capillarpipetten tüpfelcolorimetrisch verwerten[1]). Die Erfassungsgrenze beträgt 0,02 γ Carbolsäure; mit 0,005 *ccm*-Tropfen 0,01 γ. Die Flecken verblassen rasch, aber die Färbung läßt sich durch Räuchern mit Ammoniakdampf unter einer Glasglocke beliebig oft hervorrufen. Will man die Tüpfelreaktion nur mit einem Tropfen ausführen, so arbeitet man am besten folgendermaßen: Auf einen eisgekühlten Objektträger wird 1 Tropfen Reagens, daneben ein gleich großer Tropfen der Probelösung und zwischen beide eine Nadelspitze Lithiumcarbonat gebracht. Die Reagenslösung wird mittels einer Glasnadel mit dem Lithiumcarbonat, hierauf mit der Probelösung vereinigt und gut vermischt; dann wird 1 Tropfen der Mischung mit der Mikropipette auf das Tüpfelpapier gesetzt. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,02 γ Carbolsäure.

Es werden ferner je 3 *ccm* der mit Lithiumcarbonat alkalisch gemachten 0,05- und 0,1%igen wäßrigen Echtrotsalz-B-Lösung mit je 3 *ccm* mehr oder weniger verdünnter Lösungen von Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin oder Pyrogallol versetzt. Die von diesen Phenolen hervorgerufenen Färbungen sind meist verschieden von der Carbolsäurereaktion. Die Tüpfelflecke dieser Phenole sind recht beständig und werden von Ammoniak nicht beeinflußt; nur der Pyrogallolfleck wird etwas dunkler. Die Reaktion kann daher zur Unterscheidung der Carbolsäure von anderen Phenolen dienen.

P. Haas.

[1]) Siehe J. Kisser und K. Lettmayr, Mikrochemie **12**, 235 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 353 (1934). N. A. Tananajew, Tüpfelmethode der qualitativen Analyse der Kationen und der Anionen, mit einem Anhang der colorimetrischen Tüpfelanalyse (russ.), 4. Aufl., S. 193 (1934).

Colorimetrische Phosphatbestimmung in trüben und kieselsäurereichen Wässern.

Von

Karl Stoll.

Aus der Biologischen Forschungsanstalt Hiddensee[1]).

[Eingegangen am 25. Januar 1938.]

Für die colorimetrische Feststellung des Phosphatgehalts im Seewasser neben Kieselsäure in höheren Konzentrationen (von 5 *mg* SiO_2/Liter aufwärts) kommen bis heute drei Wege in Betracht, die auf einer chemischen bezw. rechnerischen Ausschaltung des Kieselsäureeinflusses beruhen. Das nächstliegende Verfahren, die restlose Überführung der Kieselsäure in den Gelzustand, ist bis heute von keiner Seite in Vorschlag gebracht worden, da mit dem zeitraubenden Eindampfen leicht eine Änderung des ursprünglichen Phosphatgehalts verbunden sein kann. Eine zweite Möglichkeit schien sich neben den günstigen Erfahrungen mit Citronensäure aus der von Ernst Tschopp und Emilio Tschopp[2]) angeführten Tatsache zu ergeben, daß die Reduktion der Kieselmolybdänsäure in Gegenwart von Natriumbisulfit unterbunden wird, doch schließt das Verfahren nach meinen Beobachtungen die Verwendung des Stannochlorids als Reduktionsmittel aus. Die übrigen, von den genannten Autoren empfohlenen reduzierenden Verbindungen (Hydrochinon und „Photo-Rex") sind bisher nur zur Untersuchung kleiner Flüssigkeitsmengen mit im Vergleich zum Seewasser verhältnismäßig hohem Phosphatgehalt herangezogen worden. Da ihre Brauchbarkeit für die Analyse des Meerwassers noch nicht erwiesen war, habe ich eine Reihe von Versuchen mit diesen Verbindungen, ferner mit Diphenylglycin und Hydrazinsulfat in wäßrigen Lösungen durchgeführt. Wie sich herausstellte, besteht der

[1]) Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt. Herrn Prof. Dr. E. Leick, Direktor der Biologischen Forschungsanstalt Hiddensee, bin ich für die weitgehende Förderung der Arbeiten durch Gewährung eines Arbeitsplatzes in seinem Institut sowie Bereitstellung der erforderlichen Hilfsmittel größten Dank schuldig. Herrn Dr. Jungmichel, stellvertretenden Direktor des Instituts für Gerichtliche Medizin der Universität Greifswald, verdanke ich die leihweise Benutzung eines Stufenphotometers sowie die Überlassung eines Arbeitsplatzes. — [2]) Helv. Chimica Acta **15**, 793 (1932); vergl. diese Ztschrft. **99**, 454 (1934).

Hauptnachteil aller dieser Stoffe darin, daß die Reduktion unterhalb eines Phosphatgehalts von 100 *mg* P_2O_5/*cbm* erst bei höherer Temperatur (60—70°) bezw. nach mehrstündiger Einwirkung zu einer meßbaren Farbintensität führt [vergl. auch R. J. Robinson und H. E. Wirth[1])]. Die Reduktionswirkung ist mithin gegenüber derjenigen des zweiwertigen Zinns erheblich verringert. Daneben läßt sich die gleichzeitige Entstehung von Molybdänblau nicht immer mit Sicherheit ausschalten. Über die namentlich von klinischer Seite angegebenen Derivate des Phenols und des Naphthalins [vergl. das zusammenfassende Referat von Ernst Tschopp und Emilio Tschopp[2])] liegen z. Z. keine Untersuchungen in der bezeichneten Richtung vor.

Eine dritte Möglichkeit beruht auf folgenden Überlegungen: In einer früheren Mitteilung habe ich bereits die Entstehung des Silicomolybdänblaus in einer Lösung von phosphatfreiem Kaliumsilicat auf photometrischem Wege verfolgt und auf die hiermit verbundenen Fehlerquellen der colorimetrischen Phosphatbestimmung in kieselsäurereichen Wässern hingewiesen[3]). Unter Zugrundelegung der von der Standardisierungskommission [vergl. G. J. Wereschtschagin[4])] vorgeschlagenen Ausführungsform, die ich für meine Untersuchungen ausschließlich benutze, ergab sich die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes sowohl für das reine Silicomolybdänblau innerhalb des geprüften Konzentrationsbereiches (0—10 *mg* SiO_2/Liter) als auch für die Gemische dieses Komplexes mit der entsprechenden Phosphorsäureverbindung. Demnach würde drittens eine rechnerische Ausschaltung des Silicatfehlers auf Grund der aus dem Beerschen Gesetz sich ergebenden photometrischen Äquivalenz von 5 *mg* SiO_2/Liter und 25 *mg* P_2O_5/*cbm* in Frage kommen, doch setzt dieses Verfahren naturgemäß eine Parallelbestimmung des Kieselsäuregehalts voraus. Die einzige hierfür in Betracht kommende Methode ist die von F. Diénert und F. Wandenbulcke[5]) angegebene, die sich auf die Gelbfärbung der Silicomolybdänsäure gründet. Als Farbstandard für die colorimetrische Bestimmung dient eine Pikrinsäurelösung bestimmten Gehalts, deren Farbäquivalent mit Hilfe von Silicatlösungen bekannten Gehalts einmalig ermittelt wird. Die Anwendbarkeit der Methode stößt vielfach, namentlich in gefärbten und trüben Wasserproben [vergl. die Tabellen von W. Ohle[6])], auf Schwierigkeiten. Im übrigen ist auch die obige Korrelation an Hand von Messungen mit einfach zusammengesetzten Lösungen von Kaliumsilicat und Kaliumphosphat in zweimal destilliertem Wasser gewonnen worden und gestattet noch keine vorbehaltlose Übertragung auf natürlich zusammengesetzte Wasserproben.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 147 (1935); vergl. diese Ztschrft. **108**, 438 (1937). — [2]) a. a. O. — [3]) K. Stoll, Mitt. Naturw. Ver. Vorpomm. in Greifswald **63**, 1 (1936). — [4]) Arch. f. Hydrobiol. **23**, 343 (1932). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **66**, 396 (1925). — [6]) Arch. f. Hydrobiol. **26**, 386 (1934).

Wieweit diese überhaupt jemals möglich sein wird, läßt sich z. Z. nicht übersehen. Neuere Untersuchungen über das Verhalten der Kieselsäure im natürlichen Wasser nach Zusatz von Molybdänsäure haben nämlich gezeigt, daß die mittels der genannten Reaktion erfaßbare Kieselsäuremenge in einer noch ungeklärten Weise mit dem Polymerisationsgrad des Siliciumdioxyds zusammenhängt und somit zunächst eine undefinierbare Größe darstellt [A. R. Tourky und D. K. Bangham[1])]. Eine indirekte Ableitung des bei der Phosphatreaktion wirksamen Kieselsäureanteils aus dem nach der Pikrinsäuremethode ermittelten Siliciumdioxydgehalt wird somit erst vorgenommen werden können, wenn die Standardisierung der Pikrinsäurelösung auf die Kieselsäuresole ausgedehnt worden ist. Da die Kieselsäure in natürlichen Wässern unter der Einwirkung der aggressiven Kohlensäure [vergl. W. Ohle[2])] und anderen, noch unbekannten Faktoren [A. R. Tourky und D. K. Bangham[2])] ständigen Dispersitätsänderungen unterliegt, kann im Einzelfall nur die mechanische Abtrennung der molekular verteilten Phase durch Ultrafiltration zur Klarstellung der jeweils wirksamen Siliciumdioxydkomponente und zu eindeutigen Werten der Phosphatkonzentration führen.

Ähnliche Schwierigkeiten können der colorimetrischen Phosphatbestimmung auch in Gegenwart anderer Polydispersoide des Wassers, insbesondere durch Huminsäuren, Feindetritus und Metallhydroxydsole entstehen [vergl. K. Stoll[2]), K. Kalle[3]), W. Ohle[4])]. Die Fähigkeit des Phosphat-Ions zur Komplexbildung in kolloiden Lösungen ist nach den Ergebnissen von W. Ohle[2]) einerseits von den spezifisch kolloidchemischen Eigenschaften der adsorbierenden Systeme, andererseits von bestimmten Faktoren abhängig, unter denen die aktuelle Reaktion der Außenlösung aus naheliegenden Gründen die erste Stelle einnimmt. Je nach der zufällig vorherrschenden physikalisch-chemischen Konstellation bezw. der Art der Vorbehandlung wird man entweder das gesamte Phosphat oder nur einen unbestimmten Bruchteil auf colorimetrischem Wege erfassen können. Auch in diesen Fällen hat die Ultrafiltration sich als unentbehrliches Hilfsmittel zur Aufklärung der angedeuteten Zusammenhänge erwiesen.

Für die Praxis der Serienmessungen, die vorläufig noch als Grundlage hydrographischer und produktionsbiologischer Untersuchungen gelten müssen, scheidet die Anwendung des Ultrafilters wegen des damit verbundenen hohen Zeit- und Kostenaufwandes von vornherein aus [vergl. auch R. Czensny[5])].

[1]) Nature **138**, 587 (1936). — [2]) a. a. O. — [3]) Ann. Hydrogr. maritim. Meteorol. **59**, 313 (1931); **61**, 124 (1933); **62**, 65, 95 (1934); **63**, 58 (1935). — [4]) Naturwissenschaften **23**, 480 (1935); **25**, 471 (1937). — [5]) Ztschrft. f. Fischerei **34**, 902 (1937).

Es muß daher die Frage aufgeworfen werden, in welcher Weise überhaupt eine brauchbare Abänderung der bisher üblichen Methodik erzielt werden kann. Von einer neu einzuführenden Arbeitsvorschrift muß erwartet werden, daß sie sowohl den Einfluß der Kieselsäure und Störungen durch reaktionsfremde Lösungsgenossen auszuschalten gestattet als auch die Möglichkeit bietet, die durch das Adsorptionsgleichgewicht bedingte Konzentration des freien Phosphat-Ions ohne umständliche Filtration festzustellen. Hierfür kommen grundsätzlich zwei verschiedene Wege in Betracht. Der erste, kürzlich von S. W. Brujewitsch und J. I. Pletnikowa[1]) beschrittene sieht eine mehr oder weniger gewaltsame Entfernung der kolloiden Teilchen mit Hilfe von fein verteiltem Bariumsulfat vor, das, in vitro erzeugt, beim Absinken die trübenden und färbenden Bestandteile mitreißen soll, ohne den Phosphatgehalt zu ändern. Soweit der in russischer Sprache abgefaßten Arbeit zu entnehmen war, ist die Ultrafiltration auch hier nach wie vor unentbehrlich. Davon abgesehen, bedingt das Verfahren einen recht weitgehenden Eingriff in das bestehende Adsorptionsgleichgewicht.

Ein zweiter Weg könnte in umgekehrter Richtung auf der Extraktion der Phosphormolybdänsäure bezw. ihres Reduktionsproduktes unter Verwertung der Löslichkeitsverhältnisse in organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln beruhen. Dieser Frage wurde eine Reihe orientierender Versuche gewidmet, die sich inzwischen zu einem positiven Ergebnis verdichtet haben. Als Extraktionsmittel wurden Amylalkohol, Äthyläther und Essigester bezw. ihre Mischungen benutzt. G. Denigès[2]) fand bereits, daß das Phosphormolybdänblau im Gegensatz zum Molybdänblau von diesen Lösungsmitteln quantitativ aufgenommen wird. Bei der Nachprüfung konnte jedoch festgestellt werden, daß diesen Vorgang unbekannte Nebenreaktionen begleiten, die anscheinend auf die bestehende Wasserlöslichkeit der Extraktionsmittel zurückzuführen sind (in 100 *ccm* Wasser lösen sich 9,5 *ccm* Essigester) und damit die colorimetrische Verwertbarkeit nachteilig beeinflussen können. Nicht günstiger fielen die Versuche aus, wenn an Stelle des Zinns organische Reduktionsmittel verwendet wurden. Hydrazinsulfat reduzierte eine 20 *mg* P_2O_5/*cbm* enthaltende Phosphatlösung in der Kälte nach 15 Stdn., in der Wärme (60°) bereits nach 15 min merklich. Das Phosphormolybdänblau, das in der wäßrigen Phase unmittelbar nicht wahrnehmbar war, erschien im Ätherauszug mit blauvioletter Farbe, wo es innerhalb weniger Minuten ausblich. Im Dunkeln war die Beständigkeit nur unbedeutend erhöht. Hydrochinon, Photo-Rex und Diphenylglycin waren infolge der geringen Reduktionskraft unbrauchbar.

---

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 925 (1936). — [2]) Compt. rend. **171**, 802 (1920).

Versuche, die Wasserlöslichkeit der Extraktionsmittel zwecks Ausschaltung von Nebenreaktionen durch Sättigung mit Salzen (Natriumchlorid, Magnesiumsulfat u. a.) herabzusetzen, waren erfolglos. Da im übrigen mit dem Phosphormolybdänblau auch das Silicomolybdänblau in die ätherische Lösung übergeht, würde das Verfahren ohnehin keinen nennenswerten Vorzug besitzen.

Wesentlich günstigere Ergebnisse wurden jedoch durch Extraktion der Phosphormolybdänsäure selbst erhalten. Die Tatsache, daß die restlose Überführung des Komplexes aus der wäßrigen in die ätherische Phase durch Ausschütteln möglich ist, bedeutet vom methodischen Standpunkt in vieler Hinsicht einen Fortschritt. Durch die Verlegung der Reduktion in den Ätherauszug, die keine Schwierigkeiten bereitet, gelingt die Ausschaltung aller derjenigen Fehlerquellen, die auf den reduktiven Teil der ursprünglichen Methode einwirken. Gleichzeitig wird der Einfluß der Kieselsäure beseitigt, da die entsprechende Komplexverbindung nicht in den Ätherauszug übergeht. Schließlich ist auch die optische Einstellung auf Farbgleichheit nicht in dem Umfang mit Fehlern behaftet, wie der unmittelbare Vergleich der gefärbten oder trüben Flüssigkeiten.

Eine eingehendere Untersuchung der Extraktionsfähigkeit der Phosphormolybdänsäure ergab folgendes: Die Überführung in den Ätherauszug ist in 0,1 n-schwefelsaurer Lösung nach dreimaligem Ausschütteln beendet. Der vierte Auszug gibt mit Zinn keine Phosphatreaktion mehr. Praktisch kann bereits der dritte Auszug vernachlässigt werden, sofern die Menge des Extraktionsmittels insgesamt mindestens $^1/_{10}$ der verwendeten Phosphatlösung beträgt. Als Extraktionsmittel ist ein Gemisch gleicher Teile Amylalkohol und Äthyläther vorzüglich geeignet. Der Äther kann durch Essigester ersetzt werden, auch kann dieser mit gutem Erfolg allein zur Extraktion dienen. Da das andauernde Arbeiten mit Amylalkohol gesundheitliche Schädigungen nach sich zieht, ist dem Essigester trotz des höheren Preises unbedingt der Vorzug zu geben.

Das Schwefelsäure-Molybdat-Verhältnis ist innerhalb weiter Grenzen ohne Wirkung auf die Intensität der darauf folgenden Reduktion. Unterschreitet man jedoch die oben genannte Mindestnormalität (0,1 n), so geht Molybdänsäure in das Extraktionsmittel über und bildet hier mit Zinn tiefblau gefärbte Verbindungen.

Die Reduktion der Phosphormolybdänsäure wird am zweckmäßigsten mit dem üblicher Weise verwendeten ZinnII-chlorid in salzsaurer Lösung ausgeführt. Hiervon genügt 1 Tropfen auf 5 *ccm* Essigester. Überschüssiges Zinn verschiebt den Farbton ins Grünliche und verringert die Beständigkeit, die im übrigen mehrere Stunden gewahrt bleibt. Gelegentlich nach dem Hinzufügen des Zinns auftretende Trübungen beseitigt man durch Zusatz einiger Tropfen des reinen Extraktionsmittels.

Zur Feststellung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes wurden je 30 *ccm* Phosphatlösung in destilliertem Wasser mit steigendem Phosphatgehalt unter Verwendung von 7 *ccm* Essigester in drei Fraktionen ausgeschüttelt. Die nachstehende Tabelle 1 gibt die stufenphotometrisch ermittelten Werte der Extinktion (E) für die Wellenlänge $\lambda = 720 \mu\mu$ (Filter S 72) bei einer Schichtdicke von 3 *cm* und einem Flüssigkeitsvolumen von 4 *ccm* wieder.

Tabelle I.

Extinktion des Esterauszuges von Phosphatlösungen (KH_2PO_4 in destilliertem Wasser).

P_2O_5 *mg/cbm*	E_{720}	Abweichung vom berechneten Wert
90	0,78	— 0,12
60	0,56	— 0,04
40	0,37	— 0,03
20	0,20	± 0
10	0,09	— 0,01
5	0,08	+ 0,03
0	0,03	+ 0,03

Die Tabelle zeigt, daß die Extraktion der Phosphormolybdänsäure und die nachfolgende Reduktion des Esterauszuges mit Zinnlösung zu einer brauchbaren Methode der Phosphatbestimmung innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches führt. Größere Abweichungen vom berechneten Wert treten, wie die Tabelle zeigt, bei extrem hoher und niedriger Durchlässigkeit (E_{720} größer als 0,56 bezw. kleiner als 0,09) auf. Liegt die Konzentration des Phosphats oberhalb 60 *mg* P_2O_5/*cbm*, so muß die Wasserprobe mit destilliertem Wasser entsprechend verdünnt werden. Für Phosphatbestimmungen unter 20 *mg/cbm* empfiehlt sich eine Herabsetzung der Durchlässigkeit, die auf folgende Weise möglich ist: 1. Durch Extraktion einer entsprechend größeren Phosphatmenge. Diesem Verfahren wird nur durch die zunehmende Kostspieligkeit bei Verwendung größerer Estermengen eine Grenze gesetzt. 2. Durch Herabsetzung des Estervolumens. Diese Möglichkeit wird nur durch die Dimensionen der Küvetten eingeschränkt. 3. Durch Vergrößerung der Schichtdicke, die ohne weiteres möglich ist. 4. Durch Wahl eines anderen Extraktionsmittels. Gemische von Äther und Amylalkohol im Verhältnis 3:1 ergeben meistens eine höhere Farbintensität als der Essigester.

Zur Prüfung der Zuverlässigkeit der Methode in Gegenwart von Kieselsäure und Kochsalz wurde die gleiche Phosphatlösung mit Kaliumsilicat bezw. Natriumchlorid versetzt, in gleicher Weise wie oben extrahiert und der photometrischen Messung unterzogen. Tabelle II enthält die

Extinktionen des Esterauszuges von Phosphatlösungen mit Zusätzen von 5 bezw. 10 *mg* SiO_2/Liter sowie von 10 bezw. 30 ‰ NaCl.

Tabelle II.

Extinktion des Esterauszuges bei einem Phosphatgehalt von:

mg P_2O_5/*cbm* + 5 (10) *mg* SiO_2/Liter	+ 10 (30) ‰ NaCl
90	0,80 (0,74)	0,55 (0,58)
60	0,57 (0,56)	0,36 (0,36)
40	0,39 (0,39)	0,22 (0,24)
20	0,24 (0,22)	0,11 (0,13)
10	0,10 (0,11)	0,05 (0,05)
5	0,05 (0,08)	0,05 (± 0)
0	0,03 (± 0)	

Vergleicht man diese Meßergebnisse mit den Werten der Tabelle I, so ersieht man daraus, daß die Gegenwart von Silicaten und Natriumchlorid innerhalb des praktisch in Frage kommenden Konzentrationsbereiches ohne Einfluß auf die Extinktion einer reinen Phosphatlösung ist, so daß demnach eine Beeinträchtigung der Zuverlässigkeit der Methode durch die genannten Beimengungen nicht zu befürchten ist.

Die Fähigkeit der Phosphormolybdänsäure zur Bildung des blauen Reduktionsproduktes sinkt in wäßriger Lösung mit zunehmendem Alter. K. Kalle[1]), der diesen Hinweis gab, fand, daß die durch Zinn bewirkte Reduktion der Phosphormolybdänsäure bereits im Laufe von 30 min nach dem Zusatz der Schwefelsäure-Molybdatlösung eine merkliche Abnahme der Farbintensität des Phosphormolybdänblau im Gefolge hat. Es war demnach die Frage zu entscheiden, wie sich die Phosphormolybdänsäure im Esterauszug verhält. Hierzu wurden drei Esterauszüge einer Phosphatlösung, enthaltend 20 *mg* P_2O_5 je Kubikmeter, hergestellt (in der Tabelle III mit Nr. 1, 2, 3 bezeichnet) und in Abständen von 24 Stdn. mit Zinnlösung versetzt. Der Auszug Nr. 1 wurde sogleich nach seiner Herstellung, Auszug Nr. 2 nach 24 Stdn. und Auszug Nr. 3 nach 48 Stdn. mit Zinnlösung reduziert. Daneben wurde gleichzeitig die Änderung der Extinktion nach Ablauf von je 24 Stdn. verfolgt. Tabelle III gibt die erhaltenen Werte der Extinktion für die Wellenlänge $\lambda = 720\ \mu\mu$ und eine Schichtdicke von 4 *cm* wieder.

Tabelle III.

Extinktion des Phosphormolybdänblau verschieden alter Lösungen der Phosphormolybdänsäure in Essigester, enthaltend 20 *mg* P_2O_5 *cbm*.

Auszug Nr.	Extinktion nach 0 Stunden	24 Stunden	48 Stunden
1	0,244	—	—
2	—	0,238	—
3	—	—	0,150

[1]) a. a. O.

Demnach hat eine Zeitspanne von 24 Stdn. eine Abschwächung der Extinktion um 0,006 Einheiten der Extinktion, eine Zeitspanne von 48 Stdn. eine Abschwächung um 0,094 Einheiten der Extinktion zur Folge gehabt. Die Reaktionsfähigkeit der Phosphormolybdänsäure erfährt somit auch in ätherischer Lösung eine deutliche Abnahme, die jedoch während der ersten 24 Stdn. praktisch vernachlässigt werden kann.

Die Änderung der Extinktion des Phosphormolybdänblau in ätherischer Lösung geht aus Tabelle IV hervor.

Tabelle IV.

Extinktion von Phosphormolybdänblau, in Abständen von 24 Stdn. gemessen.

Auszug Nr.	Extinktion nach 24 Stunden	48 Stunden	72 Stunden
1	0,245	0,245	0,260
2	0,245	0,244	0,250
3	0,149	0,152	0,150

Auszug Nr. 1 hatte im Laufe von 72 Stdn. eine Erhöhung der Extinktion um 0,015 Einheiten, Auszug Nr. 2 eine Erhöhung um den Betrag von 0,012 Einheiten erfahren. Um dieses Verhalten auch für andere Phosphatkonzentrationen nachzuprüfen, wurden hierauf Vergleichsmessungen mit Phosphatlösungen von 5—50 *mg* P_2O_5/*cbm* in destilliertem Wasser in einem zeitlichen Abstand von 70 Stdn. ausgeführt. Im übrigen wurden die Proben bei Lichtabschluß und bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Tabelle V enthält die Extinktionen des Esterauszuges von Phosphatlösungen verschiedener Konzentration, gemessen sogleich nach der Reduktion und nach Ablauf von 70 Stdn.

Tabelle V.

Extinktion von Phosphormolybdänblau im Esterauszug für Phosphatlösungen steigender Konzentration. Schichtdicke 4 *cm*.

P_2O_5 *mg/cbm*	Extinktion nach 0 Stunden	70 Stunden	Differenz
5	0,041	0,097	+ 0,056
10	0,114	0,135	+ 0,021
15	0,194	0,215	+ 0,019
20	0,244	0,250	+ 0,006
25	0,305	0,319	+ 0,014
30	0,367	0,360	— 0,007
35	0,409	0,409	± 0
40	0,477	0,444	— 0,033
45	0,530	0,450	— 0,080
50	0,602	0,520	— 0,080

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, ist die Beständigkeit der Farbintensität des Esterauszuges von der Konzentration des Phosphormolybdänblau abhängig. Phosphatkonzentrationen unter 25 *mg* P_2O_5/*cbm* zeigten im Laufe von drei Tagen eine Erhöhung der Extinktion, während im Bereich von 20—35 *mg*/*cbm* keine nennenswerte Änderung, von diesem Wert an aufwärts eine Erniedrigung sich bemerkbar machte. Für die praktische Durchführbarkeit der Phosphatbestimmung sind diese zeitlichen Abweichungen ohne Bedeutung, da eine Gefährdung der Zuverlässigkeit auf Grund einer zeitlichen Änderung der Extinktion bei ununterbrochenem Arbeitsgang nicht besteht. Es wurde auch bereits oben (S. 85) auf die Stabilität der Färbung für die Dauer einiger Stunden hingewiesen. Dagegen besteht keine Möglichkeit, eine direkte Konservierung der Wasserproben (etwa mit Chloroform) durch eine Extraktion der Phosphate am Ort der Probeentnahme selbst zu ersetzen.

Für photometrische oder colorimetrische Phosphatbestimmungen im Bereich der ozeanographisch wichtigsten Konzentrationen (von etwa 5 bis 40 *mg* P_2O_5 je Kubikmeter) erzielt man eine hinreichende Farbtiefe durch Extraktion von 50 *ccm* Wasser und Verwendung einer Schichtdicke von 4 *cm*. Die zur Extraktion dienende Estermenge ist den Dimensionen der zur Verfügung stehenden Küvetten, Absorptionsröhren usw. anzupassen, jedoch so zu bemessen, daß der gesamte Auszug etwa 5 *ccm* enthält. Da sich in 50 *ccm* Wasser etwa 5 *ccm* Essigester lösen, benötigt man für eine Extraktion 10 *ccm* Ester. Eine intermittierende Dosierung des Extraktionsmittels ist der einmaligen Zugabe stets vorzuziehen, da eine Herabsetzung der Estermenge im Verhältnis zur angewendeten Wassermenge die Extraktionsfähigkeit des ersteren erhöht.

Die Schwefelsäurekonzentration soll die oben angeführte Mindestnormalität (0,1 n) nicht unterschreiten, ein Überschuß ist jedoch zu vermeiden, da dieser die Extraktionsfähigkeit der Komplexsäure herabsetzt. Man erreicht die günstigste Schwefelsäurekonzentration durch Hinzufügen von 1,5 *ccm* einer Schwefelsäure von 50 Volum-% zu 50 *ccm* des zu untersuchenden Wassers.

Häufig wird der in wenigen Minuten durchführbare Extraktionsvorgang dadurch beeinträchtigt, daß die eine der beiden Phasen sich in der anderen mehr oder weniger fein verteilt und damit eine vollständige Trennung erschwert. Die jedem Analytiker bekannte Erscheinung, daß das Extraktionsmittel unterhalb der Trennungsfläche kolloidal in Lösung geht, wurde in Boddenwasser regelmäßig beobachtet und konnte am sichersten durch mehrmaliges Umfüllen beseitigt werden. Daneben führte auch Abwarten (bis $^1/_2$ Stde.) stets zum Ziel. Schwieriger ist der entgegengesetzte Fall, die Verteilung der wäßrigen Phase im Esterauszug, zu behandeln. Es bildet sich je nach der Viscosität der Lösung regelmäßig ein System wabenartig verbundener Wasserlamellen aus, das den Auszug in eine große Zahl isolierter Kugeln aufteilt. Der Schaum tritt in destil-

liertem Wasser niemals, in Boddenwasser häufig auf. Abwarten unter gleichzeitigem Schütteln erwies sich als erfolglos. Meistens läßt sich eine Auflösung durch Zusatz von Amylalkohol und Schwenken des Schütteltrichters um seine Längsachse erreichen.

Unter Berücksichtigung der soeben dargelegten Extraktionsbedingungen ergibt sich für die praktische Phosphatbestimmung in kieselsäurereichen, trüben oder gefärbten Wässern folgende Arbeitsvorschrift, die sich in einer Reihe von orientierenden Messungen mit Ostsee- und Boddenwasser bereits hinlänglich bewährt hat:

50 *ccm* des auf seinen Phosphatgehalt zu prüfenden Wassers werden in einem Schütteltrichter von 200 *ccm* Inhalt mit 1,5 *ccm* einer Schwefelsäure von 50 Volum-% und anschließend mit 0,5 *ccm* einer 10%igen Ammoniummolybdatlösung versetzt. Nach Zusatz eines jeden Reagenses ist gut zu mischen. Darauf setzt man 7 *ccm* Essigester hinzu und schüttelt das Gemisch 1 min lang gründlich. Sobald sich die Hauptmenge des Esters nach einigem Warten abgeschieden hat, wird die untere, wäßrige Lösung durch den Hahn, der Esterauszug jedoch, um eine Vermischung mit Wasser zu vermeiden, durch die obere Öffnung des Schütteltrichters in eine Planküvette von 4 *cm* Schichtdicke, 0,7 *cm* Breite und 10 *ccm* Fassungsvermögen gegeben und sofort mit 1 Tropfen frisch bereiteter Zinnlösung versetzt. Eine vollständige Trennung der Phasen ist nach der ersten Ausschüttelung nicht erforderlich, da die Trennung in der Regel nach der zweiten Ausschüttelung in kürzerer Zeit erfolgt. Diese wird mit 3—4 *ccm* Ester vorgenommen. Eine dritte Extraktion erübrigt sich, da eine weitere Steigerung der Farbintensität nicht mehr zu erwarten ist. Nach dem Vereinigen der beiden Fraktionen klärt man den Auszug durch Hinzufügen eines Tropfens Ester unter leichtem Schwenken der Küvette. Geschieht die Abtrennung des Esters von der wäßrigen Lösung nicht sorgfältig genug, so ist eine Beseitigung der Trübungen meistens nicht mehr möglich. Dieses trifft stets zu, wenn der Ester durch den Hahn statt durch die obere Öffnung abgelassen wurde.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode der colorimetrischen Phosphatbestimmung in trüben Lösungen, natürlichen Wässern usw. vorgeschlagen, die auf der Extraktion der erhaltenen Phosphormolybdänsäure mit organischen Lösungsmitteln (Amylalkohol, Äther, Essigester) und darauffolgender Reduktion mittels ZinnII-chloridlösung beruht.

2. Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes wird für die ätherische Lösung von Phosphormolybdänblau im Bereich von 0—100 *mg* P_2O_5/*cbm* unter Verwendung reiner Phosphatlösungen nachgewiesen.

3. Da die Silicomolybdänsäure nicht in den Ätherauszug übergeht, gestattet die Methode gleichzeitig eine Ausschaltung des Einflusses der in den Wässern enthaltenen Kieselsäure.

Analyse von Pflanzenschutzmitteln.

I. Dinitrokresol.

Von

Walter Fischer.

Aus der Prüfstelle für Pflanzenschutzmittel der Biologischen Reichsanstalt, Berlin-Dahlem.

[Eingegangen am 1. Februar 1937.]

Als arsenfreies Insektizid hat Dinitro-o-kresol (2-Methyl-4,6-dinitrophenol) in letzter Zeit eine gewisse Bedeutung erlangt. Mehrere Dinitrokresol enthaltende Fertigpräparate sind für bestimmte Zwecke vom Deutschen Pflanzenschutzdienst als brauchbar anerkannt worden.

Für die Bestimmung des Gehaltes an Dinitrokresol in Pflanzenschutzmitteln bieten sich verschiedene einfache Möglichkeiten. In erster Linie würde man wohl daran denken, den Mischungen mit leicht flüchtigen organischen Lösungsmitteln, z. B. Äther, das Dinitrokresol zu entziehen und dieses gewichtsanalytisch zu bestimmen. Dieser einfache Weg verbietet sich aber, weil die Handelserzeugnisse außer anorganischen inerten Trägerstoffen auch organische Stoffe enthalten können. Die Analyse muß daher in jedem Fall mit der Abtrennung der neutralen Bestandteile von dem sauren, alkalilöslichen Dinitrokresol beginnen. Dieses läßt sich aus Gemischen mit 1%iger Natronlauge leicht in Lösung bringen und aus der angesäuerten Lösung durch etwa dreimaliges Ausäthern quantitativ extrahieren. Nach dem Verjagen des Äthers kann man den Rückstand wägen und gegebenenfalls durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifizieren bezw. auf Reinheit prüfen. Im Hinblick auf die Möglichkeit, daß in größeren Mengen anwesende organische Stoffe von der Natronlauge teilweise gelöst werden, ist aber auch dieser einfache Weg noch zu unsicher. Statt der Wägung des Rückstandes ist die anschließende Benutzung spezifischer Verfahren anzuraten. Als solches kommt zunächst die Titration der Nitrogruppen mit Titantrichlorid nach E. Knecht und Eva Hibbert[1]) in Frage. Bei meinen Versuchen habe ich mich der folgenden Arbeitsweise bedient.

2,00 *g* des Pflanzenschutzmittels werden mit 100,0 *ccm* 1%iger Natronlauge in einer Schliffstopfenflasche bis zur völligen Benetzung und dann noch einige Minuten kräftig durchgeschüttelt. 10 *ccm* der filtrierten Lösung werden in einem 100 *ccm*-Schliffkölbchen mit 10 *ccm* konz. Salzsäure und nach Verdrängung der Luft im Kölbchen durch Kohlensäure rasch mit einem leichten Überschuß gestellter Titantrichloridlösung versetzt. Wenn 1 *ccm* Titantrichloridlösung 5,16 *mg* Fe

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 1549 (1903); **40**, 3819 (1907); vergl. diese Ztschrft. **43**, 625 (1904); **47**, 425 (1908).

entspricht, genügen 20—25 *ccm*. Man verbindet sofort mit einem Schliffaufsatz, der das Einleiten von Kohlendioxyd ermöglicht, und setzt auf dieses Zwischenstück einen eingeschliffenen Rückflußkühler. Sobald die Luft aus dem Kölbchen völlig durch Kohlendioxyd verdrängt ist, erhitzt man zum Sieden und hält 5—7 min am Kochen. Unter stetem Durchleiten von Kohlendioxyd kühlt man dann das Kölbchen rasch ab und gibt, sobald die Temperatur es gestattet, durch den Kühler etwas reinen, niedrigsiedenden (30—50°) Petroläther, bis er nach anfänglichem lebhaften Aufsieden eine bleibende Schicht auf der Flüssigkeit bildet. Noch lauwarm wird nun mit der zum Einstellen der Titantrichloridlösung benutzten Ferrialaunlösung (etwa 40 *g* auf 1 *l*) zurücktitriert (Indikator: Ammoniumrhodanid).

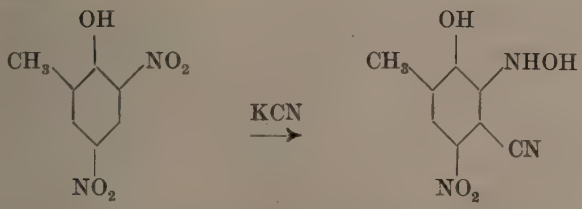
Man beachte, daß die Umsetzung einige Zeit in Anspruch nimmt, und hüte sich vor dem Übertitrieren. Am besten erwärmt man die zu titrierende Lösung, besonders gegen Ende der Umsetzung, in heißem Wasser, bis der Petroläther eben zu sieden beginnt. Dieses Vorgehen beschleunigt nicht nur die Umsetzung, sondern schützt durch die sich entwickelnden Petrolätherdämpfe (Vorsicht!) zusammen mit der flüssigen Petrolätherschicht ausgezeichnet vor dem Zutritt von Luftsauerstoff. Ich fand dieses Verfahren einfacher und besser als das Durchleiten von Kohlendioxyd oder Zugabe von eisenfreiem Marmor[1]). Ein Zusatz von Alkohol, den E. Knecht und Eva Hibbert empfehlen, ist völlig überflüssig. Unerläßlich ist aber die Ausführung von Blindversuchen ohne Dinitrokresol mit genau gleicher Kochzeit und unter sonst gleichen Bedingungen. Der hierbei beobachtete Verbrauch an Titantrichloridlösung ist abzuziehen. 1 *ccm* Titantrichloridlösung, der 5,8 *mg* Fe äquivalent ist, zeigt 1,65 *mg* Dinitrokresol an.

Die unbequeme Aufbewahrung der gestellten Titantrichloridlösung, die Notwendigkeit der steten Kontrolle durch Blindversuche und die Unmöglichkeit der gleichzeitigen Durchführung mehrerer Analysen ohne ebensoviele Apparaturen lassen das sonst ausgezeichnete Verfahren etwas umständlich erscheinen. Insbesondere für die rasche Durchführung mehrerer Analysen bevorzuge ich daher das im folgenden beschriebene neue colorimetrische Schnellverfahren.

Durch W. Borsche[2]) und Mitarbeiter wissen wir, daß die Dinitrophenole mit mindestens einer m-ständigen Nitrogruppe bei der Umsetzung mit Kaliumcyanidlösung tiefgefärbte sogenannte Purpurate liefern. So gibt Dinitro-o-kresol sogenanntes o-Kresylpurpurat, wahr-

[1]) F. Mach und P. Lederle, in J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und landwirtsch.-gewerblich wichtiger Stoffe, 5. Aufl., II, S. 853 (1926). — [2]) W. Borsche und U. Locatelli, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 569 (1902). W. Borsche und E. Böcker, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 1843 (1904).

scheinlich das Kalisalz des 2-Hydroxylamino-3-oxy-4-methyl-6-nitrobenzonitrils



Verschiedene Angaben der Autoren, insbesondere über die geringe Haltbarkeit der Salze, ermutigten wenig zu einem quantitativen Ausbau der Reaktion. Es gelang jedoch, Bedingungen festzulegen, unter denen trotz der unvermeidlichen Zersetzung der entstandenen gefärbten Verbindungen reproduzierbare Farbmaxima erhalten werden. Die wichtigsten, hierfür maßgebenden Faktoren sind Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Cyanidkonzentration, Alkoholgehalt und Alkalität der Lösung. Ein gewisser Alkoholgehalt erwies sich als förderlich für die Entstehung möglichst starker Färbungen. Kaliumcyanid muß in großem Überschuß vorhanden sein. Durch den Alkoholgehalt ist der Konzentration an anorganischen Salzen allerdings eine gewisse Grenze gesetzt. Da von Alkaliauszügen der dinitrokresolhaltigen Mittel ausgegangen wird (s. o.), Änderungen in der Alkalität der Reaktionsmischung aber die Farbtiefe beeinflussen, neutralisiert man die für die Analyse abgemessene Menge des Auszuges mit Natronlauge zunächst genau mit n-Schwefelsäure. Das Dinitrokresol dient hierbei als Indikator. Zur Reaktionstemperatur ist zu bemerken, daß das Maximum bei 100° schon nach etwa 1 min erreicht, aber auch äußerst leicht überschritten werden kann. Daher empfiehlt es sich, bei Raumtemperatur (20°) zu arbeiten, obwohl das Maximum dann bis zu 60 min lang auf sich warten läßt. Bei 1,2 *mg* Dinitrokresol hielt sich die maximale Färbung innerhalb der Zeit von 60—75 min nach Mischung der Reagenzien, bei 0,12 *mg* innerhalb von 45—75 min. Eine 65 min nach dem Ansetzen erfolgende Messung wird also mit Sicherheit die größte Farbtiefe erfassen.

Das colorimetrische Verfahren kann in zwei verschiedenen Formen ausgeführt werden.

A. Man neutralisiert 1 *ccm* der alkalischen, etwa 0,2—1,5 *mg* Dinitrokresol enthaltenden Lösung in einem Reagensglas mit n-Schwefelsäure, fügt das an 5 *ccm* fehlende Wasser, dann 5 *ccm* 40%ige Kaliumcyanidlösung (40 *g* reinstes KCN, auf 100 *ccm* auffüllen; höchstens 1 Tag haltbar) und 2 *ccm* Alkohol zu und schüttelt gut durch. Das Reagensglas kommt in ein Wasserbad von 20°. Nach genau 65 min wird mit Wasser auf 50, 100 oder 200 *ccm* aufgefüllt und hinter einem Grünfilter gegen einen

unveränderlichen Standard oder am raschesten im lichtelektrischen Absolutcolorimeter gemessen.

Beliebig viele Ansätze lassen sich ohne Pause durchmessen, wenn sie mit einigen Minuten Zeitunterschied bereitet und alle in dasselbe Wasserbad von 20° gesetzt werden. In gleichen Abständen werden die Lösungen dann gemessen. Bei annähernd gleichen Farbtiefen brauchen die Küvetten nur kurz mit der zu messenden Lösung ausgespült zu werden. Diese Arbeitsweise eignet sich demnach für Reihenuntersuchungen.

B. Die Reaktionsmischung wird in die Küvette eines Colorimeters (Photometers) gefüllt und innerhalb der Zeit von 55—70 min nach Ansetzen der Lösung mehrfach gegen einen unveränderlichen Standard oder absolut gemessen, um die größte Farbtiefe festzustellen. Am bequemsten ist bei derartigen Messungen stets ein lichtelektrisches Absolutcolorimeter.

Für die etwa 11 *ccm* fassende 10 *mm*-Küvette des Colorimeters nach B. Lange[1]) ist der gleiche Ansatz erforderlich wie unter A. Für genauere Messungen kann er 0,1—1 *mg* Dinitrokresol enthalten. Treten nach dem Mischen der Reagenzien Trübungen oder Niederschläge auf, so muß filtriert werden. Hierfür ist der doppelte Ansatz zweckmäßig. Man bringt die klare Mischung oder das Filtrat sofort in die Küvette und beginnt nach etwa 55 min mit den Messungen hinter einem Grünfilter.

Dieses Verfahren ist für größere Reihen von Untersuchungen wenig geeignet, gestattet aber wegen der hohen Farbkonzentration die Erfassung sehr kleiner Substanzmengen. Als Erfassungsgrenze kann etwa 0,01 *mg* Dinitrokresol angesehen werden, die man allerdings nur noch größenordnungsmäßig bestimmen kann.

Für beide Arbeitsweisen (A und B) sowie für jedes besondere Filter, jede Küvettenart usw. sind selbstverständlich getrennte Eichkurven anzulegen, mit deren Hilfe die Analysen ausgewertet werden. Diese Kurven waren in meinen Versuchen gut reproduzierbar. Der mittlere Fehler betrug rund 1%. Bei der Analyse von Gemischen wurden z. T. größere Abweichungen beobachtet als bei reinem Dinitrokresol. Es wurde nicht näher untersucht, ob die Pflanzenschutzmittel inhomogen waren oder ob die vorhandenen Beistoffe die Färbung beeinflussen. In ungünstigen Fällen kann der Fehler der Einzelmessung etwa $\pm$ 3% betragen. Wird eine höhere Genauigkeit gewünscht (bei der Handelskontrolle der Dinitrokresol enthaltenden Pflanzenschutzmittel ist sie nicht erforderlich), so müssen die Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen genommen werden.

---

[1]) Chem. Fabrik 7, 45 (1934); vergl. diese Ztschrft. 99, 422 (1934).

	Gefunden in %		
	gravimetrisch	colorimetrisch (Verfahren B)	titrimetrisch
Dinitro-o-kresol	98,0	98,5 100,0	99,9 98,5 99,4
Dinitro-o-kresol + Kolophonium	216 (!)	98,0	—
Pflanzenschutzmittel I	8,4	8,0 8,0	—
„ II	8,3	7,7	7,9
„ III	11,3	11,2 11,7	—
„ IV	14,0	14,1 13,4	14,1

Schneller, aber auch ungenauer als mit allen bisher erwähnten Verfahren arbeitet man mit der direkten lichtelektrischen Colorimetrie der gelben bis orangegelben alkalischen Lösung von Dinitrokresol hinter Blaufiltern. Hierfür sind lediglich Auszüge der Präparate mit 1%iger Lauge zu bereiten, zu filtrieren, bis auf einen Gehalt von annähernd 0,05—4 *mg*-% zu verdünnen und z. B. in der 100 *ccm*-Küvette des Colorimeters nach Lange hinter Blaufiltern zu messen. Unterhalb der angegebenen Konzentration sind die Zeigerausschläge zu gering, oberhalb nehmen die Extinktionen mit steigender Konzentration nur äußerst langsam zu. Das Verfahren soll nur wegen seiner äußersten Einfachheit erwähnt, aber nicht besonders empfohlen werden.

Im Rahmen von Versuchen mit Dinitrokresol enthaltenden Spritzmitteln waren sehr kleine Mengen Dinitrokresol als Spritzrückstände auf und in Blättern sofort und einige Tage nach dem Spritzen zu bestimmen. Dies gelang durch sorgfältiges Abspülen einer bestimmten Zahl von Blättern mit 1%iger Natronlauge, Ausschütteln mit Äther nach Ansäuern dieser Lösung, Wiederausschütteln des Dinitrokresols aus dem Äther mit sehr wenig 1%iger Natronlauge und Verarbeitung nach Vorschrift B. Zur Bestimmung des in die Blätter eingedrungenen Dinitrokresols wurden die abgespülten Blätter mit Sand gemischt zerrieben. Der grüne Brei wurde mit 1%iger Natronlauge verdünnt und filtriert. Durch mehrmalige Wiederholung des abwechselnden Ausschüttelns mit reichlich Äther (nach Ansäuern) und wenig 1%iger Natronlauge gelang eine weitgehende Entfernung störender Färbungen organischen Ursprungs, während Dinitrokresol stets quantitativ in die Natronlauge übergeht. Angenäherte Messungen ließen sich noch im Bereich von 0,1—0,01 *mg*

Dinitrokresol durchführen. In Zweifelsfällen kann man die gleiche Menge unbespritzter Blätter im Blindversuch verarbeiten und eine sich hierbei ergebende Extinktion von der des Hauptversuches abziehen. Charakteristisch bleibt für Dinitrokresol das langsame Eintreten der Färbung, das auch bei den schwächsten Rosafärbungen wohl jeden Zweifel über den Ursprung der Färbung ausschließt.

Daß ein anderes Polynitrophenol als Dinitro-o-kresol den wirksamen Stoff in deutschen Pflanzenschutzmitteln bildet, ist z. Z. nicht anzunehmen. Sollten in Einzelfällen Zweifel in dieser Hinsicht auftreten, so dürfte man sich weder mit einer Titantrichloridtitration, noch mit der colorimetrischen Bestimmung begnügen. Ergänzend sollte in diesem Fall die Isolierung des Dinitrokörpers und seine Identifizierung versucht werden.

Zusammenfassung.

Es wird ein neues colorimetrisches Verfahren zur Schnellbestimmung von Dinitrokresol beschrieben. Hierfür werden zwei Ausführungsformen angegeben. Die eine eignet sich besonders für Reihenbestimmungen, die andere für die Erfassung kleinster Mengen. Im Zusammenhang mit Fragen des chemischen Pflanzenschutzes können Bestimmungen kleinster Mengen Dinitrokresol in und auf organischem Material notwendig werden. Hierbei wird das neue colorimetrische Verfahren gute Dienste leisten können.

Maßanalytische Bestimmung des Säuregehaltes in Lösungen des Kupfers und Eisens.

Von

Gottfried Ortner.

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

[Eingegangen am 27. Januar 1938.]

Die quantitative Bestimmung des Säuregehaltes in farbigen Metallsalzlösungen stößt oft auf Schwierigkeiten, und zwar selbst dann, wenn man sich hierzu physikalischer Arbeitsweisen wie der Messung des Potentials oder der elektrischen Leitfähigkeit bedient. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn in der zu untersuchenden Lösung Metallverbindungen gelöst sind, die zur Hydrolyse neigen. So werden z. B. Lösungen der Kupfersalze, insbesondere solche des Kupfersulfates, wie sie bei der Laugerei von Kupfererzen anfallen oder in verunreinigten Elektrolyten der Kupferraffination auftreten, stets mehr oder weniger große Mengen EisenIII-salze gelöst enthalten. In derartigen Lösungen wird bei elektrometrischen Titrationen der Äquivalenzpunkt infolge beginnender Hydrolyse der vorhandenen Eisensalze unscharf sein. Eine potentiometrische

Untersuchung einer Lösung, die außer der freien Säure noch andere Salze enthält, ist ebenfalls unmöglich, da sich bei Anwesenheit einer unbestimmten Menge von Salzen aus der potentiometrisch bestimmbaren Wasserstoff-Ionen-Konzentration die analytische Konzentration der freien Säure nicht errechnen läßt.

Wenn dies aber auch nicht der Fall wäre, so würde eine Arbeitsweise, die es ermöglicht, auf einfachste Weise rein maßanalytisch den Säuregehalt einer Kupfersulfat- oder einer Eisensalzlösung bezw. von Gemischen beider zu bestimmen, gewiß in vielen Werken willkommen sein, denn nicht überall stehen die Vorrichtungen für physikalische Arbeitsweisen zur Verfügung und nicht überall sind geschulte Kräfte vorhanden, die derartige Gerätschaften bedienen können.

Im folgenden wird eine Arbeitsweise beschrieben, die es ermöglicht, rasch und einfach den Säuregehalt in Lösungen des Kupfers und des Eisens zu bestimmen; sie umgeht also die vielfach geübte Arbeitsweise, aus der Bestimmung der Metallgehalte und der Gesamtsäure durch Differenzrechnung den Gehalt an „freier Säure" zu ermitteln.

Es ist bereits bekannt, daß der Thioharnstoff[1]) (Sulfocarbamid) mit Metall-Ionen Komplexsalze zu bilden vermag. So entsteht mit KupferII-salzen zunächst ein weißer Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels zu einer farblosen Komplexverbindung auflöst. Nimmt man für das entstandene komplexe Kation die Formel $[Cu(ThH_6)]^{\cdot\cdot}$ an, so müßten zur völligen Entfärbung einer Lösung, die 1 *g* Cu enthält, theoretisch 7,1833 *g* ThH verbraucht werden. Dieser errechnete Wert stimmt auch mit dem praktisch gefundenen ausgezeichnet überein, wonach man für 0,1033 *g* Cu 0,7437 *g* ThH verbraucht, das sind für 1 *g* Cu 7,19 *g* ThH. Daraus folgt, daß dem Kupfer in dieser Komplexverbindung die Koordinationszahl 6 zukommt, die gewiß leicht möglich ist, da das zweiwertige Kupfer die Koordinationszahlen 3, 4 und auch 6 zeigt. Die Bildung des farblosen Komplexes geht aber auch in saurer Lösung vor sich. Infolge dieser wertvollen Eigenschaft, farblos und säurebeständig zu sein, kann die Reaktion mit dem vollkommen neutral reagierenden Thioharnstoff vorteilhaft zur maßanalytischen Bestimmung des vorhandenen Säuregehaltes herangezogen werden.

I. Säurebestimmung in Lösungen des Kupfersulfates.

Wird eine KupferII-salz-Lösung durch einen Überschuß an Thioharnstoff infolge Komplexbildung entfärbt und hernach die freie Säure mit einer 0,1 n-Natriumbicarbonat-Lösung unter Verwendung von Methylorange als Indikator bestimmt, so zeigt sich, daß beim Umschlagspunkt ein Nachröten eintritt. Dieses Nachröten erfolgt verhältnismäßig rasch, wodurch das Erkennen des Endpunktes der Titration erschwert

[1]) Thioharnstoff = ThH.

ist. Um den allzu raschen Zerfall der Komplexverbindung zurückzudrängen, setzt man vor der Titration einige Löffel voll Ammoniumsulfat hinzu, wodurch bei großer analytischer Säurekonzentration eine für die Titration sich ungünstig auswirkende Vergrößerung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration verhindert wird; auch erreicht man dadurch, daß der Endpunkt genau feststellbar ist. Allerdings tritt auch hier nach einigen Minuten ein Nachröten ein, welche Tatsache für den Titrationserfolg aber von nebensächlicher Bedeutung ist.

Für die Praxis wäre diese Methode so anzuwenden, daß man z. B. dem Kupferbad 50 *ccm* entnimmt, in einem Meßkolben auf 250 *ccm* auffüllt, einen aliquoten Teil dieser Lösung in einem Titrierkolben nach dem Verdünnen mit Wasser mit einigen Löffeln voll Ammoniumsulfat versetzt, den farblosen Komplex durch einen Überschuß an Thioharnstoff bildet und nach Zusatz von Methylorange mit Natriumbicarbonat titriert.

Im folgenden sind in den Tabellen I—IV die Titrationsergebnisse festgehalten. Es zeigt sich, daß die Methode allen Anforderungen gerecht wird und äußerst brauchbare Werte liefert.

Tabelle I.
Gleichbleibende Kupfermenge:
2,004 *g* **Cu/250** *ccm*
Steigende Säurekonzentration.

Berechnet H_2SO_4 in 250 *ccm* *g*	Gefunden H_2SO_4 in 250 *ccm* *g*
0,1302	0,1304
0,5186	0,5197
1,037	1,030
1,556	1,560
2,593	2,598
3,868	3,879

Tabelle II.
Gleichbleibende Kupfermenge;
1,002 *g* **Cu/250** *ccm*.
Steigende Säurekonzentration.

Berechnet H_2SO_4 in 250 *ccm* *g*	Gefunden H_2SO_4 in 250 *ccm* *g*
0,1302	0,1305
0,5186	0,5175
1,037	1,033
2,074	2,069
3,889	3,899

Tabelle III.
Gleichbleibende Kupfermenge:
0,2525 *g* **Cu/250** *ccm*.
Steigende Säurekonzentration.

Berechnet H_2SO_4 in 250 *ccm* *g*	Gefunden: H_2SO_4 in 250 *ccm* *g*
0,5186	0,5176
1,556	1,551
3,889	3,880

Tabelle IV.
Gleichbleibende Kupfermenge:
0,1252 *g* **Cu/250** *ccm*
Steigende Säurekonzentration.

Berechnet H_2SO_4 in 250 *ccm* *g*	Gefunden H_2SO_4 in 250 *ccm* *g*
1,296	1,289
3,889	3,877

II. Säurebestimmung in Eisensalzlösungen.

Wenn man eine EisenIII-salz-Lösung mit einer Lösung von Thioharnstoff versetzt, so tritt sofort Verfärbung nach Braunrot ein. Eine Änderung dieses Farbtones ist selbst nach einigen Stunden noch nicht zu bemerken. Erst nach ungefähr 12 Stdn. hat sich ein Umschlag nach nahezu Farblos vollzogen. Daraus kann gefolgert werden, daß auch bei Eisensalzen eine Neigung zur Bildung einer farblosen Komplexverbindung vorhanden ist. Der Vorgang vollzieht sich unter den gegebenen Bedingungen so langsam, daß eine analytische Verwertung dieser Eigenschaft nicht ohne weiteres in Frage kommen kann. Versetzt man jedoch die braunrote Lösung mit einigen Tropfen einer Kupfersulfatlösung, so tritt ein allmähliches Aufhellen des Farbtones ein. Es war demnach naheliegend, nach solchen Versuchsbedingungen zu suchen, die zu einem farblosen Eisen-Thioharnstoff-Komplex führen. Folgende Arbeitsweise wird der angestrebten Forderung gerecht:

Die nicht zu konzentrierte Eisenlösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser und nach Zusatz von wenig Kupfersulfatlösung in einem Guß mit soviel Thioharnstofflösung versetzt, daß die anfänglich grünliche Lösung schwach rotbraun erscheint. Nach kräftigem Schütteln wird innerhalb kürzester Zeit die Lösung farblos. Wird die als positiver Katalysator wirkende Kupfersulfatlösung nach Zusatz der Thioharnstofflösung hinzugegeben, so wird zwar ebenfalls die Bildung eines farblosen Eisen-Thioharnstoff-Komplexsalzes erreicht, nur geht die Entfärbung der rotbraunen Lösung langsamer vor sich. Die Bildung des farblosen Komplexes durch Zusatz von Kupfersalz verläuft in Anwesenheit von freier Salzsäure rascher als in schwefelsaurer Lösung. Da auch diese Komplexverbindung farblos und säurebeständig ist, kann auch hier der Gehalt an „freier Säure" ermittelt werden. Die Versuche beziehen sich sowohl auf Eisenchloridlösungen, als auch auf Lösungen des Eisensulfates.

Die saure Eisensalzlösung wird in einem 250 *ccm*-Meßkolben aufgefüllt, dann werden 10 *ccm* entnommen, in einem Titrierkolben mit Wasser stark verdünnt (auf ungefähr 250 *ccm*), hierauf mit 1 *ccm* Kupfersulfatlösung (0,05 *g* Cu) und mit drei Löffel voll Ammoniumsalz versetzt; nun gibt man in einem Guß bis zum Farbumschlag nach Braunrot Thioharnstofflösung zu, schüttelt kräftig und bestimmt nach dem Farbloswerden mit einer 0,1 n-Natriumbicarbonatlösung unter Verwendung von Methylorange als Indikator die freie Säure.

Die „freie Säure" ist sowohl in Form von Salzsäure, als auch von Schwefelsäure bestimmt worden. Auch in diesen Fällen zeigen die Titrationsergebnisse höchst zufriedenstellende Werte (Tabelle V bis VII, S. 100).

Tabelle V.
Gleichbleibende Eisenmenge: **2,748** *g* **Fe/250** *ccm*.
Steigende Säurekonzentration (Schwefelsäure).

Berechnet H_2SO_4 in 250 *ccm* *g*	Gefunden: H_2SO_4 in 250 *ccm* *g*
1,735	1,739
2,256	2,262
3,032	3,037
4,328	4,320
6,921	6,935

Tabelle VI.
Gleichbleibende Eisenmenge: **2,484** *g* **Fe/250** *ccm*.
Steigende Säurekonzentration (Salzsäure).

Berechnet: HCl in 250 *ccm* *g*	Gefunden HCl in 250 *ccm* *g*
0,4482	0,4495
1,371	1,376
3,033	3,051

Tabelle VII.
Gleichbleibende Eisenmenge: **1,244** *g* **Fe/250** *ccm*.
Steigende Säurekonzentration (Salzsäure).

Berechnet HCl in 250 *ccm* *g*	Gefunden HCl in 250 *ccm* *g*
1,532	1,536
2,439	2,443
3,916	3,923

III. Säurebestimmung in Gemischen von Lösungen von Kupfersulfat und von Eisensalzen.

Aus dem vorher Gesagten geht zwangsläufig hervor, daß bei gleichzeitigem Vorhandensein von Kupfer- und Eisen-Ionen die Bildung eines farblosen Thioharnstoff-Komplexes möglich sein muß, da bereits eine hinreichende Menge an Kupfersalz vorliegt, die einerseits selbst mit dem Thioharnstoff eine farblose Komplexverbindung gibt und anderseits als positiver Katalysator die Bildung des farblosen Eisen-Thioharnstoff-Komplexes beschleunigt.

Die Arbeitsweise ist demnach so, daß man der auf 250 *ccm* aufgefüllten Lösung 10 *ccm* entnimmt, in einem größeren Titrierkolben mit Wasser auf annähernd 200 *ccm* verdünnt, einige Löffel voll Ammoniumsalz zugibt, mit Thioharnstofflösung die farblosen Komplexe bildet und in der bekannten Weise die freie Säure bestimmt.

Die bei einer Reihe von Titrationen dieser Art erhaltenen Werte zeigt die Tabelle VIII (S. 101).

Tabelle VIII.
Gleichbleibende Kupfermenge: **2,004** *g* **Cu/250** *ccm*.
Gleichbleibende Eisenmenge: **1,244** *g* **Fe/250** *ccm*.
Steigende Säurekonzentration.

Berechnet H_2SO_4 in 250 *ccm* *g*	Gefunden: H_2SO_4 in 250 *ccm* *g*
1,735	1,740
2,256	2,261
2,857	2,851
3,032	3,038

Die vorliegende Arbeit entstand in gemeinsamen Bemühungen mit Herrn Dozent Dr. Rudolf Carl, dessen früher Tod leider diese Zusammenarbeit beendete.

Herrn Prof. Dr. Alfons Klemenc, Vorstand des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien, bin ich für das entgegengebrachte Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Die Bestimmung des Schwefelgehalts in organischen Stoffen.

Von

F. W. Klingstedt.

Mitteilung aus dem Holzchemischen Institut der Åbo Akademie, Finnland.

[Eingegangen am 29. Januar 1938.]

Wenn ein Stoff nur wenig Schwefel enthält und außerdem inhomogen ist, muß man in manchen Fällen für die Bestimmung des Schwefels so viel Substanz verwenden, daß die üblichen quantitativen Methoden aus praktischen Gründen nicht in Frage kommen können oder ziemlich ungenaue Ergebnisse liefern. Ein solcher Fall liegt vor, wenn man den Schwefelgehalt eines Zellstoffs oder des sulfitierten Holzes ermitteln soll und dabei Substanzmengen von 1 bis etwa 10 *g* oder noch mehr zu analysieren hat.

Die Bestimmung läßt sich aber sehr einfach ausführen, wenn man die Aufschließung der Substanz mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Magnesiumnitrat als Oxydationsbeschleuniger vornimmt[1]).

[1]) H. Brückner, Katalytische Reaktionen in der organisch-chemischen Industrie. Technische Fortschrittsberichte, Bd. XXII, S. 95 (1930).

Durch Kontrollbestimmungen nach der Methode von Carius habe ich festgestellt, daß das erwähnte Verfahren im vorliegenden Falle zu übereinstimmenden Ergebnissen führt. Wenn man feines Sägemehl eine bestimmte Menge Bisulfitlösung aufsaugen läßt, findet man die zugefügte Schwefelmenge quantitativ wieder, und man kann somit durch dieses Verfahren auch den Schwefelgehalt in noch nicht aufgeschlossenen Holzspänen oder rohem Zellstoff aus dem Kocher einwandfrei bestimmen.

Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt:

Man befeuchtet 1—5 *g* Substanz in einem geräumigen, ziemlich kurzhalsigen Kjeldahlkolben (200 *ccm*) je nach der Größe der zu analysierenden Menge mit 5 oder 10 *ccm* konz. Salpetersäure, mischt dann je nach dem Schwefelgehalt 0,5—1,0 *g* schwefelfreies Magnesiumoxyd zu und übergießt schließlich mit 20 bezw. 15 *ccm* stark rauchender Salpetersäure. Der Kolben wird in schräger Lage 2—4 Stdn., am besten auf einer elektrischen Heizplatte, schwach erwärmt, wobei die Substanz je nach der Art und Zusammensetzung mehr oder weniger schnell in Lösung geht. Auf die Mündung des Kolbens wird ein Trichterchen gelegt. Nachdem die Oxydation größtenteils stattgefunden hat, wird das Trichterchen entfernt, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand erhitzt. Wenn er dabei weiß erscheint, was bei richtig geleiteter Oxydation immer zutrifft, fügt man 10 *ccm* konz. Salzsäure hinzu und verdampft wieder zur Trockne. Den Rückstand löst man in mit Salzsäure angesäuertem Wasser, filtriert etwaige anorganische Verunreinigungen wie z. B. Kieselsäure ab und fällt das Sulfat-Ion in üblicher Weise aus.

Wenn der Rückstand beim Erhitzen wegen unvollständiger Oxydation etwa zu verkohlen beginnt, dann fügt man etwas rauchende Salpetersäure (5—10 *ccm*) hinzu und verdampft wieder zur Trockne.

Als Belege mögen folgende Analysen angeführt werden:

Sulfitiertes Sägemehl wurde bei 102° getrocknet, mit 5 *ccm* konz. und 20 *ccm* rauchender Salpetersäure und 1 *g* MgO aufgeschlossen.

2,0205 *g* Substanz lieferten 93,9 *mg* $BaSO_4$, entsprechend 0,64 % S.
2,5937 *g* Substanz lieferten 127,8 *mg* $BaSO_4$, entsprechend 0,68 % S.

Lufttrockenes, sulfitiertes Holz mit einem Wassergehalt von 6,4% wurde in der gleichen Weise behandelt.

3,0678 *g* Substanz lieferten 171,7 *mg* $BaSO_4$, entsprechend 0,82 % S.
2,7676 *g* Substanz lieferten 162,4 *mg* $BaSO_4$, entsprechend 0,86 % S.

2,0430 *g* Substanz lieferten 78,5 *mg* $BaSO_4$, entsprechend 0,528% S.
2,5050 *g* Substanz lieferten 96,9 *mg* $BaSO_4$, entsprechend 0,531% S.

Die beiden letzten Analysen, welche sich auf ein homogeneres Material beziehen, stimmen ausgezeichnet überein.

Da ein Teil der Kohlenhydrate des Holzes nur bis zur Oxalsäure abgebaut wird, muß bei der Auflösung des Rückstandes genügend viel Salzsäure verwendet werden.

Wenn man etwa wegen des geringen Schwefelgehalts der Substanz größere Mengen zur Analyse verwenden muß, soll man selbstverständlich größere Mengen Salpetersäure und gelegentlich etwas mehr Magnesiumoxyd zufügen. Besonders bei der Analyse von gröberem Material wie z. B. von Hackspänen hat es sich als sehr vorteilhaft erwiesen, den Stoff über Nacht mit der Säure stehen zu lassen. Beim Erhitzen am folgenden Tage löst sich das Holz sehr schnell auf. Selbstverständlich kann die Oxydation durch Zugabe von Überchlorsäure beschleunigt werden. Wegen der Explosionsgefahr habe ich jedoch auf die Verwendung dieser Säure verzichtet.

Wenn man einen sehr feuchten oder einen z. B. mit Kochsäure durchtränkten Stoff zu untersuchen hat, fügt man nur rauchende Säure zu. Lösungen von schwefelhaltigen Verbindungen wie die der Ligninsulfonsäure kann man mit oder ohne Zusatz von etwas Salpetersäure und Magnesia gut im Kjeldahlkolben (0,5—1 *l*) verdampfen und dann mit rauchender Säure weiter oxydieren.

Als Beispiel einer Bestimmung des gesamten Schwefelgehalts eines Flußwassers, das vom Abwasser einiger Holzschleifereien und Sulfitzellstoff-Fabriken verunreinigt worden ist (2,3 *mg* Nullfasern/*l*), mag folgende Analyse erwähnt werden:

Das Wasser wurde unter Zusatz von wenig konz. Salpetersäure und etwa 0,5 *g* Magnesiumoxyd eingedampft und der Rückstand dann mit 10 *ccm* rauchender Salpetersäure vollständig verbrannt. Das Ergebnis ist folgendes:

2,54 *l* Wasser lieferten 78,2 *mg* $BaSO_4$, entsprechend 4,2 *mg* S im Liter.

2,00 *l* Wasser lieferten 57,7 *mg* $BaSO_4$, entsprechend 4,0 *mg* S im Liter.

In Anbetracht der Tatsache, daß die Wasserproben nicht filtriert wurden und mit Rücksicht darauf, daß die organischen Schlamm-Mengen nicht ganz homogen waren, stimmen die Analysen sehr gut überein. Der Gehalt an Sulfatschwefel war 1,1 *mg* S im Liter.

Es wurden auch Versuche gemacht, die Oxydation unter Zugabe von Bariumcarbonat in der Absicht auszuführen, sofort das Bariumsulfat zu erhalten. Die Versuche scheiterten aber daran, daß das Barium die Verbrennung merklich verzögert. Wegen unvollständiger Oxydation der Ligninsulfonsäure erhält man dabei zu niedrige Werte für den Schwefelgehalt.

Ob die Methode einer allgemeineren Anwendbarkeit fähig ist, habe ich nicht untersucht; ich stelle mir aber vor, daß sie sich gegebenenfalls durch geeignete Modifikationen erweitern läßt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. O. Fuchs.

Colorimetrische, spektrographische und photometrische Meßmethoden. Colorimetrische Untersuchungen in der Zeitspanne der Farbentwicklung haben G. Bergami, E. Boeri und P. Baer[1]) durchgeführt. Der Verlauf der Farbentwicklung bei colorimetrischen Reaktionen hängt zunächst davon ab, ob diese mono-, bi- oder mehrmolekular verlaufen. Bei einer monomolekularen Reaktion $A \longrightarrow B + C$, in der B die gefärbte Substanz darstellt, ergibt sich der Wert für B zur Zeit t nach der Gleichung $B_t = n\,(A_o - A_t)$. Da der Extinktionskoeffizient E proportional dem Wert für B ist, gilt $K = (1/t)\,\log_e\,(E/E - E_t)$. Einfacher ist der Rechnungsgang unter Zugrundelegung der Beziehung $t = \text{konst.}/c^{n-1}$, in der c die Konzentration und n die Ordnungszahl der Reaktion bedeuten. Bei der Anwendung von vergleichend arbeitenden Colorimetern, wie bei dem von Duboscq, kann die Reaktionsordnung mit zwei Lösungen von bekannter, aber verschiedener Konzentration bestimmt werden. Bei den absolut messenden Colorimetern, wie dem von Pulfrich, muß auf Grund der Meßergebnisse die Kurve für E in Abhängigkeit von t graphisch aufgetragen werden; dabei müssen sich bei einer monomolekularen Reaktion die E-Werte für t von verschieden konzentrierten Lösungen wie die Konzentrationen verhalten. Bei monomolekularen Reaktionen, für die das Lambert-Beersche Gesetz gilt, kann man auf dieser Grundlage die colorimetrische Bestimmung auch in dem Zeitraum der Farbentwicklung ausführen. Die unbekannte Konzentration wird erhalten aus dem Wert von E der unbekannten Lösung zur Zeit t, multipliziert mit dem Wert von E der Vergleichslösung und dividiert durch den Wert von E, der aus der Vergleichskurve zur Zeit t errechnet wird. Bei Reaktionen höherer Ordnung muß vor der Ablesung die Stabilisierung der Farbe abgewartet werden.

Für das Ausscheiden verschiedener einzelner Spektrallinien aus Emissionsspektren haben L. A. Wentman und I. I. Tschestnaja[2]) die Anwendung bestimmter Lösungen empfohlen. Als Lösungsmittel dient jeweils ein Gemisch von 20 *ccm* Wasser und 30 *ccm* 10%iger Gelatinelösung.

Rote Wasserstofflinie (6563 Å): 0,125 *g* Fuchsin, 0,025 *g* Auramin;
blaue Wasserstofflinie (4861 Å): 0,1 *g* Filterblaugrün, 0,038 *g* Filterblau, 0,012 *g* Auramin;
gelbe Heliumlinie (5876 Å): 0,1 *g* Chrysanilin, 0,09 *g* Naphtholgrün;
grüne Quecksilberlinie (5461 Å): 0,1 *g* Naphthalingrün, 0,15 *g* Tartrazin;

[1]) Atti de R. Accad. dei Lincei. Rendic. [6] **23**, 610 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3449 (1936). — [2]) Journ. techn. Phys. (russ.) **3**, 466 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2008 (1934).

violette Quecksilberlinien (4078 und 4047 Å): 0,25 *g* Fuchsin;
gelbe Quecksilberlinien (5790 und 5769 Å): 0,15 *g* Dijodfluorescein-Na, 0,15 *g* Tartrazin;
blaue Quecksilberlinie (4359 Å): 0,2 *g* Viktoriablau BSS.

Als ultraviolette Lichtfilter hat W. V. Bhagwat[1]) folgende auf Grund zahlreicher Untersuchungen besonders empfohlen: 2,08 m-$Ni(NO_3)_2$- +3,66 m-$CoCl_2$-Lösung, die zwischen 3307 und 3598 Å durchlässig ist, sowie 3,66 m-$CoCl_2$-Lösung, deren Durchlässigkeiten zwischen 2618 und 4063 Å sowie zwischen 7100 und 7600 Å liegen.

Bei Verwendung kolloider Lösungen kann nach R. Juza[2]) das Gebiet der colorimetrischen Bestimmungsmethoden wesentlich erweitert werden; überdies bieten die kolloiden Lösungen den Vorteil, daß sie eine hohe Extinktion besitzen und demnach sehr empfindliche Methoden ermöglichen. Eine Voraussetzung für die Brauchbarkeit der kolloiden Lösungen für colorimetrische Methoden ist zunächst die Reproduzierbarkeit ihrer optischen Eigenschaften und die Beständigkeit der Lösungen, auch gegen Elektrolytzusätze. Diese Eigenschaften konnten durch Zugabe eines Schutzkolloides (hochgereinigte Gelatine) bei der Fällung der Lösungen erzielt werden. Eine zweite, keineswegs selbstverständliche Voraussetzung ist die lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Schichtdicke und der Konzentration der zu messenden Lösung (Lambert-Beersches Gesetz). Es muß für jeden Fall geprüft werden, ob dieses Gesetz gilt; die bisher untersuchten Lösungen folgten ihm. Es wird über die Bestimmung des Nickels als Nickeldiacetyldioxim, des Kupfers als Cupriferrocyanid und des Cadmiums als Cadmiumsulfid berichtet. Die Empfindlichkeit der Methoden ist groß, am größten bei Nickel, von dem man bei Verwendung eines Stufenphotometers von Zeiss noch 0,01 *mg* auf etwa 1% genau bestimmen kann.

Als Immersionsflüssigkeiten mit hohem Brechungsindex hat C. D. West[3]) eine Lösung von Phosphor, Schwefel und Methylenjodid im Gewichtsverhältnis 8:1:1 empfohlen, die durch Verdünnen mit weiterem Methylenjodid das Gebiet zwischen 1,78 und 2,06 umfaßt. Beim Aufbewahren dieser Mischungen unter Lichtabschluß und unter einer Wasser- oder Glycerinschicht bleibt deren Brechungsindex etwa $^1/_2$ Jahr lang unverändert. Ein Nachteil ist jedoch ihre Feuergefährlichkeit bei Benetzung von porösen Stoffen nach Verdampfung des Methylenjodids.

Ein Differenzrefraktometer nach D. Rau und W. E. Roseveare[4]) besitzt bei Anwendung von weißem Licht eine Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-7}$. Es diente zur Bestimmung der Konzentration von wäßrigen sehr verdünnten Lösungen, deren Refraktionsindex gegenüber dem von reinem Wasser um nur 0,0004 — 0,002 Einheiten größer ist. Die Genauigkeit der Messungen betrug dabei 0,1%. Dies entspricht beispiels-

[1]) Bull. Acad. Sci. Agra Oudh, India **2**, 67 (1932); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1081 (1934). — [2]) Chem. Ztg. **60**, 795 (1936). — [3]) Americ. Mineralogist **21**, 245 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2171 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 72 (1936).

weise 0,04 — 0,2 n-Natriumchloridlösungen. Die Skalenablesungen sind bei dem Gerät eine nahezu lineare Funktion der Änderungen des Refraktionsindex.

Für die visuelle Helligkeitsmessung hat R. Sewig[1]) die physiologischen Grundlagen, die Absolutempfindlichkeit des Auges, seine Reizschwelle, die Kontrastempfindlichkeit und die Kontrastschwelle, die Sehschärfe, Empfindungsgeschwindigkeit und die spektrale Empfindlichkeitsverteilung erörtert. Die Messung sowohl der Reiz- als auch der Kontrastschwelle wird bei einfachen Beleuchtungsmessern benutzt. In einigen Geräten wird an Stelle der Ermittlung eines Schwellenwertes der Leuchtdichte oder des Kontrastes als Sehaufgabe die Erkennung einer Struktur gesetzt. Die saubersten Verfahren beruhen auf dem Vergleich der Leuchtdichten im Gesichtsfeld eng benachbarter Felder. Das Auge dient hierbei nur als „Nullinstrument". Unter den direkten Vergleichsmethoden für heterochromatische Helligkeitsmessungen beschreibt der Verfasser das Flimmerverfahren und das Stereophotometer. Schließlich weist der Verfasser auf die Gesichtspunkte hin, die bei der Erreichung möglichst großer Meßgenauigkeit beachtet werden müssen: Adaptation, Ausdehnung des ins Auge tretenden Lichtbüschels, Konstanz der Vergleichslichtquelle u. a. m.

Ein photoelektrisch arbeitendes Präzisionscolorimeter haben R. B. Withrow, C. L. Shrewsbury und H. R. Kraybill[2]) entworfen. Das Gerät soll bei Messungen der Lichtdurchlässigkeit die Absolutwerte auf 1% genau erhalten lassen; Vergleichswerte stimmen auf 0,1% überein. Einzelheiten über den Bau des Gerätes sind aus der mit mehreren Schaltskizzen versehenen Originalarbeit zu entnehmen.

Bei einem photoelektrischen Colorimeter mit logarithmischer Anzeige haben R. H. Müller und G. F. Kinney[3]) die Lichtmessung mit einer Vakuumphotozelle und einem Röhrenvoltmeter mit logarithmischer Charakteristik durchgeführt. Dazu dient eine Penthode (R.C.A. Typ 6 D 6) mit Kompensation im Anodenkreis und veränderlichem Gitterwiderstand. Bei einer nur geringen Lichtintensität kann der Meßstrom verstärkt werden. Schließlich wird gezeigt, daß eine Sperrschichtzelle, deren E.M.K. ebenfalls eine logarithmische Funktion der Lichtintensität ist, für colorimetrische Zwecke direkt in Konzentrationen geeicht werden kann.

Ein neues Gerät zur schnellen Spektralphotometrie von Flüssigkeiten im Ultraviolett nach F. Twyman[4]) besteht im wesentlichen aus zwei keilförmigen Absorptionszellen, von denen in der üblichen Weise die eine die Vergleichslösung, die zweite die zu untersuchende Flüssigkeit enthält. An der Kante der letzteren Zelle befinden sich Zacken, die bewirken, daß der hinter dem Gerät befindliche Spektrographenspalt

[1]) Arch. f. techn. Messen **5**, T 60 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2176 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 214 (1936). — [3]) Journ. Opt. Soc. Americ. **25**, 342 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1663 (1936); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **108**, 39 (1937). — [4]) Proc. phys. Soc. (London) **45**, 1 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1723 (1933).

längs seiner Richtung abwechselnd von dem einen oder dem anderen Lichtstrahl beleuchtet wird. Man erhält auf diese Weise auf einer Spektralaufnahme nebeneinander bis zu 15 Paar Spektren durch verschiedene Schichtdicken der beiden Lösungen, so daß daraus die Absorptionskurve bestimmt werden kann. Von den verschiedenen in der Originalarbeit beschriebenen Arten von Absorptionszellen ist die „Echolon"-Zelle hervorzuheben. In dieser ist die Schichtdicke so abgestuft, daß das Verhältnis jeder Stufe zu der nächst höheren konstant ist.

Die Grenzen der colorimetrischen Analyse mit den jetzigen Methoden haben E. L. Armstrong und M. L. Kuder[1]) mit Hilfe eines neuen photoelektrischen Colorimeters zu durchschnittlich 5—10% angegeben. Mittels des neuen Gerätes sind die Verfasser in der Lage, den Einfluß sämtlicher Faktoren genau zu überblicken und somit genauere und vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Vierkantreagensgläser für Komparatoren haben nach H. Bausch[2]) die Vorteile des größeren Gesichtsfeldes sowie der besseren Unterscheidung naheliegender Farbtöne bezw. -tiefen.

Für die Photometrierung eines schmalen Lichtbüschels mittels einer Photozelle hat E. Ganz[3]) folgende Versuchsmethodik angegeben: Da bei einer Photozelle die gesamte lichtempfindliche Fläche belichtet werden muß, ist es nicht ohne weiteres möglich, den in einem schmalen Lichtbündel geförderten Lichtstrom auf diese Weise allein zu messen. In diesem Fall wird zunächst die gesamte Zelle mit einer Hilfslichtquelle belichtet, der von dieser erzeugte Photostrom kompensiert und daraufhin die zusätzliche Lichtenergie des untersuchten schmalen Lichtbündels gemessen.

Ein Gerät für spektroskopische Untersuchungen im ultraroten Zwischengebiet von 20—40 μ hat J. Strong[4]) geschaffen. Die bemerkenswertesten Baugrundlagen dieses Ultraspektrometers sind folgende: durch mit flüssiger Luft gekühlte Holzkohle läßt sich der gesamte optische Weg auf etwa 1.10^{-4} *mm* evakuieren; die Lichtspalten können ohne Beeinflussung des Vakuums von außen eingestellt werden; die Meßergebnisse können durch eine einfache mechanische Abänderung selbsttätig aufgezeichnet werden; die Temperaturmessung mittels einer Thermosäule wird durch Wärmeschwankungen in der Umgebung nicht beeinflußt. Ferner wird auf eine Absorptionszelle mit kleinen Fenstern hingewiesen, in der der Absorptionsweg 1 *m* lang ist und die trotzdem einen Strahl von der numerischen Apertur $^1/_3$ aufnimmt. Die Zelle läßt sich bei Überdrucken bis zu mehreren Atmosphären oder auch im Vakuum verwenden bei Temperaturen bis zu 300°. Schließlich wird noch ein experimentelles Verfahren beschrieben, um monochromatische Ultrarotbanden herzu-

[1]) Journ. Lab. clin. Med. **21**, 181 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1663 (1936). — [2]) Wochenschrft. f. Brauerei **52**, 397; Deutsche Essig-Ind. **40**, 51 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4186 (1936). — [3]) Ztschrft. f. Astrophysik **12**, 76 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2758 (1936). — [4]) Rev. scient. Instruments **3**, 810 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1815 (1933).

stellen sowie ein weiteres, mit dem spektroskopische Messungen auch an Strahlungsquellen durchgeführt werden können, deren Temperatur Schwankungen unterworfen ist, wie beispielsweise der Krater eines Kohlelichtbogens.

Ein Absorptionsrohr für die Untersuchung von Gasen im photographischen Ultrarot haben R. M. Badger, L. G. Bonner und P. C. Cross[1]) beschrieben. Es besitzt bei einem Durchmesser von nur 2,22 *cm* eine Länge von 21,3 *m*. Seine Innenwandung ist poliert, für seine Erwärmung (bis 100°) wird elektrischer Strom hindurchgeschickt. Als Lichtquelle dient eine Automobilscheinwerferlampe mit Doppelfaden, wobei das Licht durch einen Kondensator von kurzer Brennweite parallel gerichtet wird. In einer Entfernung von etwa 70 *cm* hinter dem Spalt befindet sich eine Linse (Brennweite 70 *cm*), nach weiteren 54 *cm* tritt das Lichtbündel in das Rohr ein. Das Gerät vereinigt die Vorzüge eines langen Lichtweges und eines verhältnismäßig geringen Volumens.

Bei der Auswertung ultraroter Absorptions- oder Reflexionsspektrogramme muß von Zeit zu Zeit das prozentuale Längenverhältnis zweier Registrierausschläge bestimmt werden. Für dessen Ermittlung hat S. Fahrentholz[2]) ein Gerät entwickelt, das in der Originalarbeit ausführlich beschrieben ist.

Ein Spektropolarimeter mit Metallspiegeln für das entfernte Ultraviolett hat R. Servant[3]) ausgebildet. Dieses Gerät ist für polarimetrische Untersuchungen über 2500 Å hinaus bestimmt, in dem Schwierigkeiten infolge der zunehmenden Undurchlässigkeit der optischen Teile und der Notwendigkeit, sie zu achromatisieren, entstehen. Bei dem neuen Gerät wird ein Bild des als Lichtquelle dienenden Funkens mittels eines mit Aluminium belegten Konkavspiegels auf eine Blende geworfen. Zwischen dem Hohlspiegel und der Blende befindet sich ferner ein Planspiegel, auf den die Strahlen etwa unter dem Brewsterschen Winkel einfallen. Über je einen weiteren Plan- und Konkavspiegel wird ein Bild der Blende auf dem Spalt eines Konkavgitterspektrographen entworfen. Wenn der zu untersuchende Körper nunmehr auf die Blende aufgelegt wird, erhält man von Streifen durchzogene Spektrallinien, die das Rotationsvermögen des Prüfkörpers kennzeichnen.

Ein photoelektrisches Gerät zur genauen Spektrophotometrie im Ultraviolett hat D. H. Follett[4]) beschrieben. Es wird darin die Durchlässigkeit einer Probe durch Vergleich mit einem rotierenden Sektor geprüft, der in seiner Bauart frei von den sonst üblichen Fehlern sein soll. Die Messung wird mit zwei Photozellen durchgeführt, deren Intensitätsschwankungen ausgeglichen werden.

Über die Anwendung der Neonglimmlampe und der Kupferoxyd-Sperrschichtzelle zur volumetrischen Analyse als photo-

[1]) Journ. Opt. Soc. America **25**, 355 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1267 (1936). — [2]) Ztschrft. f. techn. Phys. **17**, 68 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3871 (1936). — [3]) Compt. rend. **202**, 476 (1936). — — [4]) Proc. phys. Soc. (London) **46**, 499 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2106 (1934).

metrische Titration hat T. Somiya[1]) weitere Einzelheiten veröffentlicht. Die Neonlampe dient als Photorelais; sie ist bis auf einen kleinen Ausschnitt versilbert. Das durch diesen einfallende Licht löst daraufhin an den Elektroden Elektronen aus. Das Untersuchungsgefäß steht zwischen der Neonlampe bezw. einer an ihrer Stelle verwendeten Sperrschichtzelle und einer Glühlampe als Lichtquelle. Während der Reagenszugabe wird der Ausschlag des mit der Photozelle verbundenen Galvanometers beobachtet und aufgezeichnet. Der Lichtstrahl kann gegebenenfalls noch durch ein Farbfilter hindurchgeleitet werden.

Für die colorimetrische Bestimmung des Kupfers in Lösungen haben N. A. Tananajew und A. I. Iwanowa[2]) die bekannte Tüpfelreaktion mit Kaliumferrocyanid verwendet. Zu diesem Zweck gibt man aus einer graduierten Capillare einen Tropfen der Lösung auf Filtrierpapier und befeuchtet diesen nach Einsaugen mit einem Tropfen Kaliumferrocyanidlösung. Die erhaltene Färbung, die zwischen schwach Rosa und tief Rotbraun liegen kann, wird im auffallenden und im durchfallenden Licht nach der Farbe von Vergleichslösungen beurteilt. Die geeignetste Konzentration an Kupfer-Ionen beträgt 0,3—0,5 *mg* je 1 *ccm* Lösung. Die Methode kann auch bei der Untersuchung von Erzen und von Eisenrückständen angewendet werden.

Der Aufbau und die Wirkungsweise der magneto-optischen analytischen Versuchsmethodik ist von S. S. Cooper und T. R. Ball[3]) nochmals eingehend beschrieben worden. Es kann auf die früheren Arbeiten[4]) verwiesen werden.

Die wichtigsten Grundlagen der chromatographischen Analyse und deren Anwendungsmöglichkeit für präparative Trennungsverfahren sowie für die Leistungsfähigkeit von Bestimmungsverfahren und von Adsorptionsreihen hat G. Hesse[5]) eingehend besprochen.

H. Brückner.

Ein erprobtes empirisches System der Klassifizierung der Röntgenstrahlen-Beugungsaufnahmen zur Identifizierung krystalliner Stoffe haben J. D. Hanawalt und H. W. Rinn[6]) mitgeteilt. In diesem System sind bisher 1054 anorganische Substanzen untergebracht. Das Diagramm eines unbekannten Stoffes (auch einer Mischung) läßt sich in wenigen Minuten identifizieren, falls die einzelnen Substanzen im System enthalten sind.

Auf dem mit Mo-Strahlung hergestellten Diagramm werden mit einer kalibrierten Skala die Å-Werte der drei stärksten Linien in der Reihenfolge abnehmender Intensitäten abgelesen. Für die Klassifizierung ist die

[1]) Congr. int. Quim. pura apl. (Japan) **9**, VI, 63 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3152 (1936); siehe ferner T. Somiya und S. Shiraishi, Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **33**, 300 B (1930); sowie T. Somiya und Y. Nakamura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **38**, 262 B (1935). — [2]) Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 364 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 140 (1936). — [3]) Journ. chem. Education **13**, 278 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2173 (1936). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 35 (1933); **95**, 58 (1933). — [5]) Angew. Chem. **49**, 315 (1936). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 244 (1936).

Ablesung aber nur nach der besonderen willkürlichen Skaleneinteilung notwendig, die dem Klassifikationsbuch (enthaltend die 1054 Stoffe) zugrundegelegt ist, und die folgendermaßen aussieht: Teilung in 0,1 Å unterhalb 1,0 Å; Teilung in 0,05 Å von 1,0—3,0 Å; Teilung in 0,1 Å von 3,0—5,0 Å; Teilung in 0,25 Å von 5,0—6,0 Å und Teilung in 0,5 Å von 6,0—8,0 Å. Die Einteilung entspricht dem 5—10fachen der Meßgenauigkeit. Ein Densitometer zur Intensitätsmessung der Linien ist nicht erforderlich; falls zwei Linien gleich stark erscheinen, dann wählt man die mit dem größeren Å-Wert als die erste. Man hat also schließlich drei Zahlen in einer bestimmten Reihenfolge und mit diesen Zahlen sucht man die zugehörige Substanz im „Klassifikationsbuch" auf, das entsprechend eingeteilt ist. Die erste Zahl gibt die Gruppe an, die zweite Zahl die Untergruppe und die dritte Zahl die Stelle der Untergruppe, an welcher die Substanz zu finden ist. Die in dieser Weise erreichte Identifizierung ist in den meisten Fällen eindeutig. Die Verfasser sind nach ihren bisherigen Erfahrungen der Meinung, daß in ihrem System noch viele Tausende von Stoffen mühelos eingeordnet werden können.

Da die röntgenographische Analyse bei amorphen Stoffen versagt und bei festen Lösungen schwierig wird, wenden die Verfasser ihre Methode bei vollkommen unbekannten Substanzen stets in Verbindung mit der spektroskopischen Analyse im Bogen oder Funken an; die röntgenographischen und optischen Verfahren ergänzen sich in sehr glücklicher Weise.

H. Brückner.

Siedepunktsbestimmung. Für Mikro-Siedepunktsbestimmungen organischer Flüssigkeiten bei Drucken zwischen 10 und 900 *mm* Quecksilber wird nach E. E. Hays, F. W. Hart und R. G. Gustavson[1]) ein kleines Reagensglas mit einigen Tropfen der zu untersuchenden Substanz in ein geschlossenes System gebracht, in welchem der Druck verändert und gemessen werden kann. Ein kleines Capillarrohr, das etwa 7 *mm* vom offenen Ende abgeschmolzen ist, wird in die Flüssigkeit gebracht. Zur Unterbringung dieses Röhrchens bläst man am Boden des Reagensglases eine kleine Erweiterung aus. Die Thermometerkugel kommt in die Flüssigkeit, das Ganze wird von Messingplatten gehalten. Den Druck verändert man in dem System durch Anwendung von Vakuum oder Druck an einem Dreiwegehahn; die Ablesung wird an einem Manometer vorgenommen, dessen Skala verstellbar ist. Man erhitzt das Bad, in welchem sich das Reagensglas befindet, bis eine starke Entwicklung von Gasblasen beim gewünschten Druck auftritt, und läßt es dann abkühlen. Die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit in das Capillarrohr zu steigen beginnt, wird als Siedepunkt angenommen. Sobald dieser Punkt erreicht ist, liest man Temperatur und Druck ab; hierauf entspannt man den Druck rasch, wodurch eine weitere starke Entwicklung von Gasblasen hervorgerufen wird. Man läßt schließlich die Temperatur so weit sinken, bis die Flüssigkeit wieder in das Capillarrohr steigt, und beobachtet erneut Temperatur und Druck. Auf diese Weise kann man in kurzer

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 286 (1936).

Zeit eine Dampfdruckkurve aufnehmen. Messungen an verschiedenen organischen Flüssigkeiten ergaben Werte, die auf wenige Zehntel Grad mit den bekannten Werten übereinstimmen.

Ein Gerät zur Bestimmung von Siedetemperaturen und von Siedegrenzen, das auf dem Prinzip von F. G. Cottrell[1]) beruht, haben Mary L. Willard und Delcena E. Crabtree[2]) ausgebildet. Es ähnelt dem von D. Quiggle, C. O. Tongberg und M. R. Fenske[3]) beschriebenen Gerät, ist jedoch wesentlich kleiner, um Halbmikrobestimmungen mit 5 *ccm* durchführen zu können. Einzelheiten können in der Originalarbeit eingesehen werden.

Zur Prüfung, ob Flüssigkeiten von einheitlicher Zusammensetzung sind oder aus Gemischen bestehen, hat S. T. Schicktanz[4]) die Anwendung eines Gerätes folgender Art empfohlen: Ein langes Rohr von 30 *mm* Durchmesser ist im unteren Teil von einem Heizbad, nach oben anschließend von einem Vakuummantel umgeben. In dem Rohr befinden sich ferner ein automatischer Rührer und im oberen Teil in Abständen drei Thermoelemente. Beim Erhitzen eines reinen Stoffes im Vakuum sind die drei Dampftemperaturen gleich, bei zusammengesetzten Flüssigkeiten verschieden. H. Brückner.

Qualitative Analyse. Einen systematischen Trennungsgang der Anionen beschreibt T.-P. Chao[5]). Er hat sechsundzwanzig der bekannteren Anionen untersucht, die er in fünf Untergruppen einteilt. Als Gruppenreagenzien dienen Silber-, Nickel-, Barium- und Calciumsalze. Die eingehende Darstellung der Trennung und der Identifizierungen sowie eine tabellarische Zusammenstellung findet man in der Originalarbeit.

In einer Untersuchungsreihe über Anwendung organischer Reagenzien in der qualitativen Analyse beschreiben L. Lehrmann, M. Manes und J. Kramer[6]) die Trennung der Erdalkalimetalle Barium, Strontium, Calcium und Magnesium. Da bekanntlich kleine Mengen dieser Metalle nach den üblichen Methoden schwierig aufzufinden sind, benutzen die Verfasser das Reagens Oxin (8-Oxychinolin) als vorzügliches und empfindliches Fällungsmittel. Und zwar werden Calcium -und Magnesium-Ionen quantitativ durch Oxin aus ammonsalzhaltiger, ammoniakalischer Lösung niedergeschlagen, während Barium und Strontium nicht erfaßt werden. Nach dem Abfiltrieren der Calcium- und Magnesiumoxinate löst man diese in Essigsäure und fällt das Calcium mit Ammoniumoxalat in bekannter Weise aus. Das Calciumoxalat wird abgesaugt und das noch magnesiumhaltige Filtrat bis auf etwa 10 *ccm* eingeengt. In der einen Hälfte dieser Lösung weist man das Magnesium-Ion mit p-Nitrobenzolazo-resorcinol und Natronlauge nach, während man die andere Hälfte zu diesem Zweck mit Ammoniumhydroxyd und Oxinlösung versetzt. Nach Ansicht der

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 721 (1919); vergl. diese Ztschrft. **60**, 188 (1921). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 79 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 466 (1934). — [4]) Oil Gas Journ. **34**, Nr. 19, 42 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 593 (1936). — [5]) Journ. Chinese Chem. Soc. **4**, 443 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3991 (1937). — [6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 941 (1937).

Verfasser kann man noch 1 *mg* Calcium oder Magnesium neben 500 *mg* Barium, Strontium, Kalium und Natrium nachweisen.

Das noch barium- und strontiumhaltige Hauptfiltrat wird zum Verjagen des überschüssigen Oxins eingeengt. Nach Ausfällung mit Ammoniumcarbonat kann man dann Barium und Strontium aus essigsaurer Lösung mit Hilfe von Kaliumchromat trennen. Verwendet man zur Fällung eine m-Essigsäure- und eine 0,5 m-Kaliumchromatlösung, so lassen sich noch 2 *mg* Barium und 3 *mg* Strontium mit Sicherheit nachweisen.

Um festzustellen, ob überhaupt Barium-, Strontium- oder Calcium-Ionen vorliegen, versetzen die Verfasser die Urlösung mit 1 *ccm* einer 2%igen Tanninlösung und mit überschüssiger 6 m-Natronlauge. Eine blaugrüne Färbung oder Fällung zeigt schon 1 *mg* eines der drei Elemente neben 500 *mg* der anderen Metalle an, weil diese nur gelbbraune Farben liefern. Nur Ammoniumsalze, die jene Reaktion beeinträchtigen, muß man durch vorsichtiges Erhitzen mit einem Überschuß an Natronlauge zersetzen und das hierbei entstehende Ammoniak verkochen.

Das Phenazoxin (nicht Phenazoxim) oder Phenyl-5-azo-o-oxychinolin wendet C. F. Miller[1]) zur Erkennung einiger Schwermetalle an. In 20%iger Salpetersäure gelöst, liefert es mit der Lösung eines Quecksilbersalzes einen violetten Niederschlag, mit der eines Kupfersalzes eine braune Fällung. Mit Palladiumsalzen erhält man auch violette Niederschläge, während Nickel rote Fällungen ergibt. Die Erfassungsgrenze liegt für Quecksilber und Palladium bei 5 γ, für Kupfer und Nickel bei 20 γ. Weinsäure hindert die Fällungen des Kupfers, Palladiums und Nickels, während Chlor die Reaktionen mit Quecksilber und Palladium beeinträchtigt. Bemerkenswert ist jedoch die Anwendung des neuen Reagenses in mineralsaurer, nämlich salpetersaurer Lösung.

S. R. Cooper[2]) prüft in einer eingehenden Untersuchung die Anwendung und die Empfindlichkeit des von M. Nencki und N. Sieber[3]) zum Nachweis für EisenIII-Ionen vorgeschlagenen 2,4-Dioxyacetophenons. Das in 95%igem Alkohol aufgelöste Reagens läßt noch 0,002 *mg* Eisen in 1 *ccm* Lösung durch Bildung einer Rotfärbung erkennen; es ist also empfindlicher als die bekannten Nachweise mit Hilfe von Rhodanid- und Ferrocyan-Ionen. Um jene Eisenmenge mit Sicherheit zu erkennen, bedient man sich zweier farbloser Uhrgläser, auf die man zu je 1 *ccm* die Untersuchungslösung verteilt. Zu der einen Hälfte setzt man 2 Tropfen Reagenslösung, während man den anderen Teil mit ebenso viel 95%igem Alkohol versetzt und die auftretenden Färbungen vergleicht.

Selbst größere Mengen von anderen, im üblichen Analysengang anwesenden Kationen stören mit wenigen Ausnahmen nicht. So liefert das QuecksilberI-Ion mit 2,4-Dioxyacetophenon nach einigem Stehen eine gelbe Trübung und das QuecksilberII-Ion eine leichte weiße Fällung;

[1]) Chemist-Analyst **25**, 86 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3523 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 334 (1937). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. **23**, 147 (1880).

auch Aluminium- und Manganchlorid bilden mit dem Reagens weiße Niederschläge. Andere Metalle, wie etwa Kupfer, Kobalt, Nickel und Chrom, beeinträchtigen die Eisenreaktion durch Eigenfärbung ihrer Ionen. Dagegen bewirken geringe Mengen an freien Mineralsäuren keine Störung, während Phosphat-, Oxalat-, Tartrat- und Citrat-Ionen hinderlich sind. Andere Substanzen, wie etwa Zucker und Glycerin, üben keinen Einfluß auf die Reaktion aus.

Eine Schnellmethode, die 0,01—0,02 *mg* Vanadin mit Sicherheit nachzuweisen gestattet, beschreibt E. J. Kretsch[1]). Die Substanzprobe, von der man je nach Gehalt 0,005—1 *g* gut zerkleinert verwendet, wird mit 0,05—1 *g* pulverisierter Holzkohle und 0,2—0,5 *g* wasserfreiem Aluminiumchlorid innig vermengt. Die Mischung bringt man in ein trockenes Reagensglas und verschließt es lose mit einem Glaswollepfropfen, der mit Schwefelsäure (1:3) leicht angefeuchtet ist. Erhitzt man jetzt das Glas 1—2 Sekunden lang sehr vorsichtig, so färbt sich der Pfropfen orangerot durch Vanadinpentoxyd.

Der Verfasser glaubt, daß diese Reaktion zu mikrochemischen Betriebsanalysen verwendet werden kann.

Einen qualitativen Nachweis des Selens führt H. A. Ljung[2]) aus, indem er selenige Säure und Selenite in salzsaurer Lösung durch Rhodanide zu rotem Selen reduziert. Die Reaktion gelingt bei Siedehitze recht gut und ist so empfindlich, daß noch 1 *g* Selen in $2{,}04 \cdot 10^7$ *g* Lösung entdeckt werden kann. Da bei der Abscheidung des roten Selens noch Schwefelwasserstoff entwickelt wird, geht der Verfasser von folgender Gleichung aus:

$$SeO_3'' + 2\,CNS' + 6\,H^{\cdot} \longrightarrow Se + 2\,CN' + 2\,S'' + 3\,H_2O,$$

in der Absicht, diese Beziehung zur volumetrischen Selenbestimmung heranzuziehen. (Die Gleichung ist falsch, wie eine Nachprüfung der Summen der Ionenladungen leicht ergibt. Offenbar soll doch bei der Reduktion des Selenit-Ions das Rhodanid-Ion oxydiert werden; eine Aufspaltung des letzteren in Cyan- und Sulfid-Ion (CN′ und S″) stellt aber eine Reduktion dar. O. F.) Tatsächlich ergeben vorläufige Messungen, daß obige Gleichung nicht erfüllt wird; der Verfasser behält sich daher weitere Untersuchungen vor.

Sehr günstig wirken auf das Gelingen der Reaktion eine hohe Salzsäurekonzentration (6 n) und anhaltendes Kochen der selenhaltigen Lösung ein, da man hierdurch kompaktes rotes Selen erhält. Läßt man nach dem Aufkochen die Flüssigkeit noch 48 Stdn. stehen, so steigt sogar die Empfindlichkeit des Selennachweises auf 1 *g* Selen in $3{,}8168 \cdot 10^7$ *g* Lösung an.

Aus schwefelsaurer Lösung erhält man gelborangefarbene Niederschläge, über deren Zusammensetzung der Verfasser nicht berichtet.

Die meisten der in der Analyse gewöhnlich auftretenden Schwermetalle stören die obige Reaktion nicht; eine Ausnahme bilden nur die Ionen: $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ (nicht: $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$!). O. Fuchs.

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 1092 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4271 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 328 (1937).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann.

Die Anwendung von Sulfinsäuren zur Eisenbestimmung erfährt durch J. V. Dubský, E. Oravec und A. Langer[1]) eine abfällige Beurteilung. Die α- und β- Naphthalinsulfinsäuren sind entgegen den Angaben von S. Krishna und H. Singh[2]) zum mikroqualitativen Nachweis ungeeignet und auch nur wenig geeignet zur Makrobestimmung von EisenIII-Ionen, weil die Niederschläge schlecht filtrieren und schwer verbrennen. Auch die volumetrische Auswertung des Niederschlags ergibt nur den annähernden Gehalt an Eisen. W. M. Hartmann.

Die Bestimmung von Mangan in Manganstählen und Ferromangan läßt sich nach A. A. Jelissejew, P. J. Jakowlew und D. G. Ssuchow[3]) wie folgt ausführen: Man löst 0,25—0,5 *g* der Probe mit 30 *ccm* Schwefelsäure (1:4), oxydiert durch tropfenweisen Zusatz von schwacher Salpetersäure und verkocht die Stickoxyde. Die Lösung wird in einem 250 *ccm*-Meßkolben mit 25—30 *ccm* Natronlauge (1:1) versetzt und geschüttelt, um die ausgefallenen Hydroxyde wieder aufzulösen; dann fällt man ChromIII- und EisenIII-Ionen mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd in geringem Überschuß, kühlt ab, füllt zur Marke auf, schüttelt um und filtriert durch ein trocknes Filter. 100 *ccm* des Filtrats werden in einem 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben nacheinander mit 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84), 5 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7), 20 *ccm* 0,5%iger Silbernitrat- und 50 *ccm* 10%iger Ammoniumpersulfatlösung versetzt, erhitzt und kräftig, aber nicht länger als 3 min unter häufigem Schütteln gekocht. Man läßt noch 10 min unter Schütteln in der Wärme stehen, kühlt ab und titriert das gebildete Permanganat mit Ferroammoniumsulfatlösung bis zur Entfärbung. W. M. Hartmann.

Aluminium. Für die direkte Bestimmung des Aluminiums neben relativ viel Eisen verwendet S. Ishimaru[4]) eine Kombination der Thiosulfat- und der Phenylhydrazin-Methode und verwertet auf diese Weise die Vorteile der beiden Verfahren unter Vermeidung ihrer Fehler.

Die zu untersuchende Lösung wird mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr ganz löst; dann wird zur Klärung mit etwa 10 *ccm* n-Salzsäure versetzt und auf 200—300 *ccm* mit Wasser verdünnt. Die Farbe der Lösung muß rein gelb bis grünlichgelb sein; ist sie rötlich oder bräunlichrot, so muß noch mehr Salzsäure zugesetzt werden, um den ungünstigen Einfluß des noch basisch vorhandenen Ferrioxyds aufzuheben. Zu der schwach sauren Lösung gibt man reichlich Thiosulfat (etwa 15 *g*), schwenkt zur Auflösung des Salzes um und kocht die milchig gewordene Flüssigkeit 4 bis

[1]) Chem. Obzor **12**, 41 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4832 (1937). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 792 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 2432 (1928). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1242 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4537 (1937). — [4]) Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **25**, 780 (1936).

5 min. Jetzt wird rasch abgekühlt und bei fortgesetztem Schwenken eine ausreichende Menge alkoholischer Lösung von Phenylhydrazin zugegeben (1—2 *ccm* des Reagenses in der gleichen Menge 95%igen Alkohols gelöst). Der sich rasch absetzende Niederschlag wird so schnell wie möglich unter Saugen abfiltriert und mit kaltem ausgekochten Wasser sorgfältig ausgewaschen. Ein Zusatz von Phenylhydrazinsulfit zum Waschwasser ist überflüssig (oder vielleicht nur bei sehr großen Mengen von Eisen angebracht. W.M.H.). Der Niederschlag wird mit dem Filter im Platintiegel verascht, bei 950° C geglüht und als Al_2O_3 gewogen.

Bei Anwendung von 1—175 *mg* Aluminium neben 0,18 steigend bis zu 0,94 *g* Eisen beliefen sich die Differenzen von — 0,3 bis zu +0,1 *mg* Al. Wenn neben 10 *mg* Al 1—3 *g* Eisen zugegen waren, stiegen die Differenzen bis zu +0,7 *mg* Al, und zwar stammen alle aus Versuchen mit nur einmaliger Fällung. (In den letzteren Fällen scheint also doch etwas $Fe^{\cdot\cdot}$ oxydiert worden zu sein. W.M.H.).

Bei den Versuchen von H. V. Churchill, R. W. Bridges und M. F. Lee[1]), das Silicium in Aluminium und Aluminiumlegierungen zu bestimmen, erwiesen sich im allgemeinen die Dreisäurengemisch- und die Natronlauge-Methode als gleichwertig gut, während bei der Perchlorsäure-Methode Neigung zu etwas zu niedrigen Resultaten vorhanden war. Diese Minderbefunde treten aber nur bei Proben auf, die vorher bis zu 24 Stdn. bei Temperaturen bis zu 260° C behandelt worden waren. Bei heißer behandelten Proben (bis zu 500° C) war dies aber nicht der Fall. Bei der Dreisäuren-Methode wurde für 1 *g* Einwage 35 *ccm* einer Mischung von 485 *ccm* Wasser, 115 *ccm* Schwefelsäure, 200 *ccm* Salzsäure und 200 *ccm* Salpetersäure zum Aufschluß verwendet und nach dem Abrauchen mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1:3) und 100 *ccm* Wasser aufgenommen. W. M. Hartmann.

Über die Bestimmung von Bleisuperoxyd berichten J. N. Mrgudich und G. L. Clark[2]). In Ermangelung eines Präparats von absolut reinem Bleisuperoxyd ist es bisher nicht möglich gewesen, die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Bleisuperoxyd auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen. Die Verfasser haben nun Nachprüfungen ausgeführt und schließlich die Methode von Fr. Lux dahin abgeändert, daß an Stelle von Salpetersäure Perchlorsäure verwendet wird, die auf Oxalat ohne Einwirkung ist.

Als Ausgangsmaterial diente Merckscher Bleisuperoxyd. Nach der Methode von Bunsen, bei welcher das Bleisuperoxyd in heißer Salzsäure gelöst und das freiwerdende Chlor in Jodkaliumlösung eingeleitet und dann die äquivalente Menge Jod mit Thiosulfat titriert wird, wurden 92,2 — 91,7 — 91,3 — 92,0 und 92,2, im Mittel 91,9% PbO_2 gefunden. Anscheinend wirkt hier eine Nebenreaktion zwischen Chlor und Wasserdampf ungünstig, die auch nach der Verbesserung der Methode durch M. Le Blanc und E. Eberius[3]) nicht vollständig ausgeschaltet wird.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 201 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 256 (1937). — [3]) Diese Ztschrft. **89**, 81 (1932).

Danach wurde das Chlor in einem Vielkugelrohr zur Absorption gebracht und die immerhin viel höheren Werte von im Mittel 96,3% PbO_2 erhalten. Bei der Diehlschen, von G. Topf[1]) abgeänderten und von dem Bureau of Standards angenommenen Methode, die in einer Auflösung des Bleidioxyds in essigsaurer, mit Natriumacetat gepufferter Jodkaliumlösung besteht, sollte dieselbe Seitenreaktion wie vorher auftreten. Die Auflösung der Probe ist oft langwierig und auch bisweilen unvollständig. Es wurden hiernach 97,1 — 96,9 — 96,8 — 96,9 — 96,8 und 97,0 — im Mittel 96,9% PbO_2 gefunden. Bei Blindversuchen der Verfasser zeigte sich jedoch, daß weder Luftoxydation des Jodkaliums noch Verflüchtigung von Jod und Fällung von Bleijodid stattfindet. Die Methode von J. A. Schaeffer[2]), die sich sonst zur Bleisuperoxydbestimmung in Mennige und frisch gefälltem Bleisuperoxyd eignet, war für das Mercksche Präparat nicht brauchbar. Es wurden damit 87, 84 und 91% PbO_2 gefunden bei einer Lösedauer von 3 Stdn. Die Methode von Fr. Lux[3]) besteht in der Auflösung des Bleisuperoxyds in überschüssiger, mit Salpetersäure angesäuerter Oxalsäurelösung und Rücktitration des unverbrauchten Oxalats mit Permanganat. Bei dieser auch von anderer Seite kritisierten Methode stellten die Verfasser als Haupt- und nach ihrer Meinung einzigen Fehler eine Zersetzung des Oxalats durch die Salpetersäure fest. 10 *ccm* Natriumoxalatlösung, die normalerweise 36,71 *ccm* Cerisulfatlösung entsprechen, verbrauchten nach Verdünnung auf 200 *ccm* und Zusatz von Salpetersäure bei 80° C nur 36,60 *ccm* Cerisulfat. Wenn nach den Angaben von Lux die Oxalat-Salpetersäuremischlösung 15 min auf 94—96° C erhitzt wurde, fiel der Verbrauch sogar auf 36,22 *ccm* Cerisulfatlösung.

Diese Fehlerquelle der Luxschen Methode läßt sich nun, wie schon oben angegeben, nach der Vorschrift der Verfasser wie folgt vermeiden: Man gibt zu etwa 0,33 *g* Bleisuperoxyd oder 0,7 *g* Mennige 10 *ccm* 0,3 n-Natriumoxalatlösung, versetzt mit 25 *ccm* etwa 70%iger Perchlorsäure, bedeckt mit einem Uhrglas und erhitzt auf einer Dampfquelle auf 94 bis 96° C, bis vollständige Lösung eingetreten ist, was bis zu 40 min beansprucht. Dann wird mit 200 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt, auf 80° C erhitzt und mit 0,08 bis 0,1 n-Cerisulfatlösung zurücktitriert. Die Cerisulfatlösung kann anstandslos gegen Natriumoxalat eingestellt werden, da bei den Versuchsbedingungen keine meßbare Zersetzung der Oxalsäure durch die Perchlorsäure nachgewiesen werden konnte. Die Titerstellung läßt sich sehr gut mit visuellem Endpunkt nach H. H. Willard und Philena Young[4]) ausführen. Die Verfasser wählten hierzu die potentiometrische Methode vom G. F. Smith und V. R. Sullivan[5]) unter Verwendung eines Platin-Wolfram-Elektrodensystems.

Nach der Oxalat-Perchlorsäure-Methode wurde in dem Merckschen Bleisuperoxyd 96,5 — 96,6 — 96,4 — 96,6 — 96,3 und 96,6% PbO_2,

[1]) Diese Ztschrft. **26**, 296 (1887). — [2]) Journ. Ind. Eng. Chem. **8**, 237 (1916); vergl. diese Ztschrft. **59**, 91 (1920). — [3]) Diese Ztschrft. **19**, 153 (1880). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1322 (1928); vergl. diese Ztschrft. **84**, 451 (1931). — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 104 T (1937).

im Mittel 96,5% gefunden, in einer gleichzeitig untersuchten Mennige als Reinheitsgrad 90,8 und 90,7%. Die Methode Diehl gibt demnach die höchsten Werte, und da keine Fehlerquellen festgestellt werden konnten, scheint sie die genaueste zu sein. W. M. Hartmann.

Vorschriften zur visuellen und elektrometrischen Titration von Aluminium in Magnesiumlegierungen werden von A. E. Martin[1]) angegeben.

Für die visuelle Titration löst man 1 *g* Legierung in einem 250 *ccm*-Kolben durch Zusatz von 9*ccm* konz. Salzsäure, verdünnt auf etwa 200*ccm*, fügt 2 Tropfen Bromphenolblau-Lösung und dann n-Natronlauge zu, bis der Indikator entfärbt wird. Darauf versetzt man mit 10 *ccm* n-Salzsäure und bringt die Lösung auf 250 *ccm*. 25 *ccm* davon werden in einem 100*ccm*-Neßlerglas mit noch 2 Tropfen Indikatorlösung und dann tropfenweise mit 0,1 n-Natronlauge bis nahezu farblos versetzt. Einen halben Tropfen vor dem Endpunkt ist die Lösung noch schwach gelb und einen halben Tropfen danach schon schwach blau. Jetzt wird 1 Tropfen Methylrot zugesetzt und weiter titriert, bis die Farbe scharf von Rot nach Neutral umschlägt. Die Differenz zwischen beiden Titrationen abzüglich des Blindversuchs zeigt das Aluminium an. 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge entspricht ziemlich genau 1% Aluminium. Den genauen Titer der 0,1 n-Natronlauge ermittelt man empirisch durch Titration von Lösungen mit bekanntem Aluminiumgehalt. Die Titrationen, die bei Tageslicht und mit immer gleich bleibenden Mengen der Indikatoren auszuführen sind, wurden mittels einer rotierenden Antimonelektrode potentiometrisch kontrolliert.

Für die elektrometrische Titration löst man 0,24 *g* der Legierung auf dem Wasserbad in 25 *ccm* n-Schwefelsäure, stumpft die Lösung mit 4—5 *ccm* n-Natronlauge ab, erhitzt wenn nötig zur Klärung der Lösung und verdünnt diese auf etwa 200 *ccm*. Die Titrationen erfolgen in zwei Bechergläsern, die durch eine Kaliumchlorid-Agarbrücke verbunden sind. In jedes Glas ragt eine Platinblechelektrode, die mittels eines Widerstands von 1 Megohm mit dem Cambridge-Galvanometer (700 Ohm, 1600 *mm* je Mikroamp.) verbunden ist. Um Polarisation zu vermeiden, darf die aus der Apparatur abgezweigte Strommenge nicht zu groß sein. In dem einen Becherglas befindet sich die Analysenlösung, im anderen ein Teil einer Bezugslösung von einer ähnlichen Legierung, um auf diese Weise im zweiten Glas eine Lösung mit konstantem p_H-Wert zu haben. In beide Lösungen gibt man so viel Chinhydron, daß etwas ungelöst bleibt. Titriert wird mit 0,05 n-Natronlauge.

Vor Beginn der Titration steht das Galvanometer nahezu am Nullpunkt, da beide Lösungen fast den gleichen p_H-Wert aufweisen. Fügt man Natronlauge zur Analysenlösung, so steigt der p_H-Wert rapid und damit auch der Ausschlag; sobald die Fällung des Aluminiumhydroxyds beginnt, wird auch der Ausschlag verlangsamt und beim Ende der Fällung steigt er wieder schnell. Diese beiden Galvanometerstände, Beginn und

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 179 T (1937).

Ende der Tonerdefällung, zeichnet man sich am besten auf einer Titrationskurve auf, die man bei der Titration von Lösungen mit bekanntem Aluminiumgehalt vorher festgelegt hat, und titriert dann die Analysenlösungen aus, wobei Beginn und Ende der Titration durch die festgelegten Punkte bestimmt werden. Der Natronlaugeverbrauch ist proportional dem Aluminiumgehalt. Das Becherglas mit der Bezugslösung bleibt unberührt. Durch Titration einer aluminiumfreien Magnesiumlösung erhält man einen Blindwert, der von dem Natronlaugeverbrauch bei den Titrationen abzuziehen ist. W. M. Hartmann.

Die colorimetrische Bestimmung von Eisen, Silicium und Kupfer in Reinaluminium nach R. Gadeau[1]). Zur Eisenbestimmung wird eine Lösung des Aluminiums in verdünnter Salzsäure (die bis zu 18 Tagen beansprucht bei einem Gehalt von 99,998% Al) säurefrei gemacht und mit einer Ammoniumrhodanidlösung gegen bekannte Eisenlösungen colorimetriert. Für die Bestimmung des Siliciums wird das Aluminium in Natronlauge gelöst und die schwach alkalische Lösung mit 10 *ccm* 25%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt. Darauf wird vorsichtig mit Salpetersäure ganz schwach angesäuert und die Gelbfärbung mit empirisch hergestellten Pikrinsäurelösungen verglichen. Zur Bestimmung des Kupfers leitet man in die abgekühlte salzsaure Lösung des Aluminiums Schwefelwasserstoff ein und vergleicht die durch das kolloidal ausfallende Kupfersulfid entstehende Braunfärbung mit entsprechend behandelten Kupferlösungen von bekanntem Gehalt.

Die Erfassungsgrenze für Eisen ist 0,0001%, die für Silicium 0,001 bis 0,004% bei $\pm$0,0005% Abweichung. Der Kupfergehalt läßt sich mit einer Genauigkeit von $\pm$0,0005% ermitteln. Bei der Bestimmung von Eisen und Silicium sind Blindversuche auszuführen.
W. M. Hartmann.

Kupfer. Die Trennung des Kupfers von anderen, ebenfalls durch Oxychinolin fällbaren Metallen, wie Cadmium und Zink, führt S. L. Zinberg[2]) durch Fällung aus einer Lösung mit festgelegtem Gehalt an Salpetersäure aus.

Nach seinen Angaben wurde die Lösung der Metalle, die je etwa 25 *mg* Kupfer, Cadmium und Zink enthielt, mit Wasser auf 125 *ccm* verdünnt und mit Ammoniak oder reiner Natronlauge und Methylorange oder Phenolphthalein als Indikator genau neutralisiert. Nach Zusatz von genau 15 *ccm* Salpetersäure (1:9) erfolgte die Fällung des Kupfers mit einer 2%igen alkoholischen Lösung von Oxychinolin in geringem Überschuß. Die Lösung wird auf 70° C erwärmt, dann der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und entweder bei 110° C getrocknet oder in 50 *ccm* Salzsäure (1:4) gelöst und das Kupfer jodometrisch bestimmt. Das Filtrat von dem Kupferniederschlag wird neutralisiert und schwach essigsauer gemacht; dabei fällt das Cadmium aus. Im Filtrat davon fällt

[1]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **19**, 64 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 632 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1161 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3189 (1937).

man schwach ammoniakalisch das Zink als Oxychinolat. Die Niederschläge werden entweder zu Oxyd verglüht oder bromometrisch bestimmt.

Als Sonderlösungsmittel für Kupferoxyd in sulfidischen Kupfererzen haben L. M. Jolsson und A. I. Woronowa[1]) verschiedene Agenzien ausprobiert, so z. B. verdünnte Schwefelsäure, schweflige Säure, 5%ige Natriumtartratlösung mit 5% Ammoniak, 15%ige Phosphorsäure und 20%ige Ammoniumchloridlösung, von denen nur eine 3%ige Lösung von Schwefeldioxyd das an Sauerstoff gebundene Kupfer auflöst, ohne die sulfidischen Kupferverbindungen anzugreifen. Man verfährt folgendermaßen: 5 *g* der zerkleinerten und durch ein 20-Maschensieb getriebenen Erzprobe werden in einer 500 *ccm*-Flasche mit 100 *ccm* 3%iger Schwefeldioxydlösung übergossen und in der Schüttelmaschine geschüttelt. Man filtriert in einen 200 *ccm*-Meßkolben, wäscht aus, gibt 5 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) zu dem Filtrat, schüttelt durch und versetzt mit Ammoniak, bis ein Niederschlag entsteht. Dann gibt man noch weitere 15 *ccm* Ammoniak hinzu, füllt zur Marke auf, mischt durch und filtriert nach dem Absitzen des Niederschlags durch ein trocknes Filter. 100 *ccm* des Filtrats gleich 2,5 *g* Einwage werden dann in Standcylindern mit Kupferlösungen von bekanntem Gehalt verglichen.

Mit einer Abänderung des Aufschlusses bestimmen L. M. Jolsson und P. O. Ferstater[2]) auch das Kupfer in Kupfersteinen.

0,25 *g* der feinst geriebenen Substanz werden mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet, mit 0,3 *g* Kaliumchlorat, 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und 3 *ccm* Salzsäure (D 1,19) versetzt: der Aufschluß wird nach Beendigung der stürmischen Reaktion eingedampft. Dies wird nach Zusatz von 5 *ccm* Schwefelsäure wiederholt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. W. M. Hartmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

P. Haas.

Mikrobestimmung charakteristischer Gruppen. Die Mikrobestimmung der Acetylgruppen von A. Elek und R. A. Harte[3]) schließt sich an die von A. Friedrich und S. Rapoport[4]) verbesserte Methode von F. Pregl und A. Soltys[5]) an. Die Apparatur (Abb. 8, S. 120) besteht ganz aus Pyrexglas. Anstatt einer näheren Beschreibung wird auf die Abbildung und die „Ausführung" (siehe unten) verwiesen. — Reagenzien.

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1181 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3189 (1937). — [2]) Non-ferrous Metals (russ.) **11**, 81 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 632 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 267 (1936). — [4]) Biochem. Ztschrft. **251**, 432 (1932); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **102**, 362 (1935). — [5]) Mikrochemie **7**, 1 (1929); vergl. diese Ztschrft. **100**, 434 (1935). F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, **3. Aufl., S. 216 (1930).**

1. 25%ige wäßrige Lösung von p-Toluolsulfosäure. 2. Etwa 0,01 n-Jodlösung, die nicht gestellt sein muß. Man bereitet eine Lösung von gleichen Teilen Jod und Jodkalium in frisch ausgekochtem destillierten Wasser. 3. Etwa 0,01 n-Thiosulfatlösung wird am besten aus einer gealterten 0,1 n-Lösung unter Zusatz von 1% Amylalkohol bereitet[1]) und wenigstens alle 2—3 Tage gestellt, am besten mit (4). 4. 0,01 n-Kaliumbijodatlösung, bereitet durch Auflösen von genau 325 *mg* des umkrystallisierten, trockenen Salzes und Auffüllen zum Liter mit ausgekochtem destillierten Wasser. 5. 1%ige Lösung von Stärke in gesättigter Natriumchloridlösung. 6. 4%ige Lösung von Kaliumjodat p. a. in frisch ausgekochtem destillierten Wasser. — Ausführung. Eine feingepulverte, scharf getrocknete Probe von 4—10 *mg* wird mit einem langstieligen Wägeröhrchen auf den Boden des Zersetzungskolbens gebracht. Der Kolben, der in ein später als Heizbad dienendes wassergefülltes Becherglas eintaucht, wird zu etwa drei Vierteln mit 4—5 *mm* langen Pyrexstabstückchen (4 *mm* ∅) gefüllt, der Hahntrichter wird eingesetzt und mit Federklammern befestigt. Dann füllt man durch den Trichter 2 *ccm* (1) ein und dichtet den geschlossenen Hahn mit 2—3 Tropfen destilliertem Wasser[2]), die man vom Trichter her zusetzt. Bei der Analyse halogenhaltiger Substanzen sind einige Milligramm Silbersulfat zuzusetzen. Der mit Tropfenfänger versehene Seitenansatz des Kolbens wird mittels eines gründlich gedämpften, frisch ausgespülten Schlauchstücks an das Rohr des senkrecht absteigenden Kühlers Glas an Glas angeschlossen. Der Vorlagekolben aus Quarz oder Pyrexglas mit Ansatz und kegelförmigem Boden ist vorher mit 5 *ccm* (2) versetzt worden, in denen 1—1,5 *g* Kaliumjodid gelöst werden. Die Vorlage wird an den Gummistopfen am unteren Kühlerende so angesetzt, daß die Sinterplatte am Kühlrohr-Ende 1 *cm* oberhalb der Flüssigkeit sich befindet. Der Seitenansatz der Vorlage wird mit gut gewaschener Schlauchkappe verschlossen; die Vorlage wird in Eis eingesetzt, das während der Hydrolyse zeitweise unter Entfernung des Schmelzwassers ergänzt wird. Nun läßt man das Wasser durch den

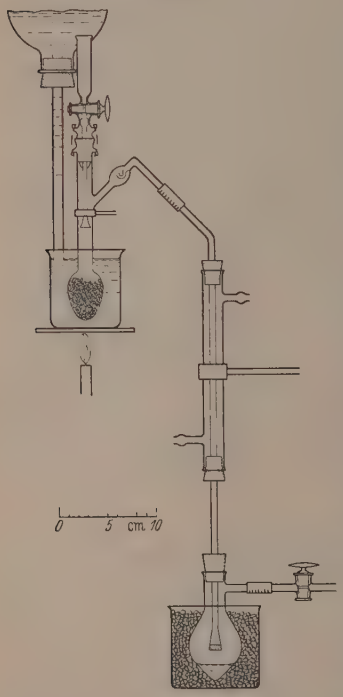


Abb. 8.

[1]) C. Mayr und E. Kerschbaum, diese Ztschrft. **73**, 321 (1928). — [2]) Ebenso die übrigen Schliffe.

Kühler laufen und beklopft den Zersetzungskolben so lange, bis die Probe mit (1) innig gemischt ist. Man bringt zwischen dem Brenner des Heizbades und dem Kühler einen Asbestschirm an, erhitzt das Wasser des Bades zum Kochen und erhält es durch eine im Original angegebene Vorrichtung auf konstanter Höhe. Während des Erhitzens wird der Zersetzungskolben zeitweise kräftig beklopft. Man hydrolysiert O-Acetylverbindungen 1 Stde., N-Acetylverbindungen und solche von unbekannter Bindungsart 2,5—3 Stdn. Nach der Hydrolyse wird das Wasser aus dem Heizbad abgehebert und durch eiskaltes Wasser ersetzt. Etwa 5 min später wird ein Aspirator mittels eines Manometers und Hahnrohrs an den Seitenansatz der Vorlage angeschlossen und die Apparatur auf 50—60 *mm* Quecksilber evakuiert. Man hebt die Vorlage samt dem Kühlbad, bis die Sinterplatte etwa 2 *mm* über dem Boden der Vorlage liegt, und erwärmt das Wasserbad des Zersetzungskolbens. Ist die Flüssigkeit aus dem Zersetzungskolben vollkommen überdestilliert, so läßt man etwa 1,5 *ccm* Wasser durch den Trichter ein, ohne das Vakuum und die Erwärmung abzustellen. Sobald der Zersetzungskolben innen trocken ist, setzt man einen 2. und 3. Anteil Wasser wie oben zu und erhitzt so lange, bis nach Austrocknen des Kolbeninnern 10—15 min verstrichen sind. Die Vorlage wird unter sanftem Kreisen gesenkt, bis die Sinterplatte 2—3 *cm* über der Flüssigkeit liegt; dann wird der Hahn zwischen Vorlage und Manometer geschlossen, die Verbindung zwischen Hahn und Manometer gelöst, der Atmosphärendruck vorsichtig wieder hergestellt, der Brenner gelöscht und die Verbindung zwischen Kühler und Kolben gelöst. Rohr und Ende des Kühlers werden wiederholt aus- und abgespült und die Waschwässer in der Vorlage aufgefangen, die etwa halb voll werden soll. Nach Verschluß des Vorlagenansatzes mit der Schlauchkappe wird die vorgelegte Lösung mit (3) unter Zusatz von 2 Tropfen (5) gegen Ende der Titration titriert: „Anfangstitration". Die nun entfärbte Lösung wird mit etwa 2 *ccm* (6) versetzt, die Vorlage sofort durch einen mit Natronkalkrohr versehenen Stopfen verschlossen und auf 20 min in ein Wasserbad von etwa 35° gestellt. Dann titriert man mit (1), bis die entstehende Blaufärbung eben verschwindet: „Endtitration". Der Wert der Anfangstitration ist von einem Blindwert abzuziehen, der mit einer Lösung erhalten wird, die aus 5 *ccm* (2), 1—1,5 *g* Jodkalium und 2—3 Tropfen verdünnter Essigsäure[1]) besteht und vor der Titration 5 min bei Zimmertemperatur gestanden hat. Die erhaltene Differenz[2]) darf höchstens 0,05 *ccm* betragen, sonst ist die Bestimmung zu verwerfen. Die verdoppelte Differenz wird von der Endtitration abgezogen. Acetylgehalt (% CH_3CO) =

$$\frac{100 \times ccm\ \text{Natriumthiosulfatlösung (korr.)} \times \text{Faktor} \times 0{,}4302}{\text{Einwage}}$$

Die Resultate sind sehr befriedigend, vor allem im Vergleich mit älteren Methoden.

[1]) Beim Einmessen der Jodlösung aus einer Mikrobürette ist 1 – 2 min vor der Ablesung zu warten. — [2]) Korrektur für SO_2.

Mit der erwähnten Apparatur lassen sich überhaupt quantitative Mikrodestillationen flüchtiger Stoffe bei Minderdruck ausführen[1]).
P. Haas.

Mikrobestimmung organischer Verbindungen. Eine Reihe von Arbeiten von M. Nicloux behandelt die Mikro- und Submikrobestimmung sowie die Identifizierung des Äthylalkohols. Die I. Mitteilung[2]) („Mikrobestimmung") deckt sich inhaltlich mit früheren Arbeiten dieses Verfassers[3]). Die Submikrobestimmung (II. Mitt.)[4]) wurde bereits von M. Nicloux, Mlle. E. Le Breton und Mme. A. Dontcheff[5]) beschrieben.

Die III. Mitteilung[6]) enthält Vorarbeiten zur Identifizierung des Äthylalkohols. Nicloux verfolgt den Reaktionsverlauf bei der Oxydation von Alkoholen mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure an Hand des Bichromatverbrauches und der Menge der gebildeten Fettsäure. Aus Äthylalkohol bildet sich nur Essigsäure, und zwar in praktisch theoretischer Menge. Dagegen verbraucht Propylalkohol bei 20° die 1,21fache, bei 85° die 1,26fache Menge des zur Propionsäurebildung erforderlichen Bichromats; bei n-Butylalkohol wird die 1,27fache Menge des zur Buttersäurebildung nötigen Bichromats aufgewendet. Bei Isobutylalkohol ist der entsprechende Wert je nach der Temperatur der 1,24- bezw. 1,42fache der Theorie, während von der i-Buttersäure nur die 0,91- bezw. 0,77fache Menge der Theorie entsteht. Die Art der entstehenden Nebenprodukte ist unbekannt.

In der IV. Mitteilung findet M. Nicloux[7]), daß sich der Äthylalkohol durch fraktionierte Destillation der durch Chromschwefelsäure gebildeten Essigsäure nach E. Duclaux[8]) identifizieren läßt. Es gelang aber noch nicht, Gemische von Äthyl- und Butylalkohol befriedigend genau festzustellen.

Durch eine Vereinfachung seines Verfahrens zur mikrochemischen Buttersäurebestimmung[9]) erreicht es L. Klinc[10]), daß eine Gesamtbestimmung in weniger als einer Stunde ausgeführt werden kann und Serienbestimmungen möglich sind. — Apparatur. Das in geneigter Lage befestigte 50 *ccm*-Destillierkölbchen A ist ähnlich geformt wie ein Mikro-Kjeldahlkölbchen und hat eine Auftreibung in der Mitte des Halses. Das Ableitungsrohr führt nach zwei kurzen Knicken senkrecht abwärts. Dieser senkrechte Anteil ist doppelt so lang wie der Kolben

[1]) Siehe A. Friedrich und S. Rapoport, a. a. O. — [2]) M. Nicloux, Ann. Fermentat. **1**, 449 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3375 (1936). — [3]) M. Nicloux, Bull. de la soc. de chim. biol. **13**, 857 (1931); vergl. diese Ztschrft. **97**, 464 (1934); **108**, 204, 378 (1937). M. Nicloux, Compt. rend. soc. de biologie **107**, 527 (1931); vergl. diese Ztschrft. **97**, 463 (1934). — [4]) Ann. Fermentat. **1**, 513 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4189 (1936). — [5]) Bull. de la soc. de chim. biol. **16**, 1314 (1934); vergl. diese Ztschrft. **108**, 379 (1937). — [6]) M. Nicloux, Ann. Fermentat. **1**, 530 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4189 (1936). — [7]) Ann. Fermentat. **1**, 596 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3155 (1936). — [8]) Ann. de chim. et de phys. (5) **2**, 289 (1874). Ann. de l'Inst. Pasteur **9**, 265 (1895); vergl. diese Ztschrft. **47**, 615 (1908). — [9]) L. Klinc, Biochem. Ztschrft. **273**, 12 (1934). — [10]) Mikrochemie **19**, 187 (1936).

und ist in seiner oberen Hälfte mit einem angeschmolzenen Kühlmantel B umgeben, während die untere Hälfte in das vorgelegte Reagensglas C taucht. — Reagenzien: 1. Eisenschwefelsäure: 1,5 *g* krystallisiertes Ferriammoniumsulfat werden in 1 *l* 2 n-Schwefelsäure gelöst. 2. 3%iges Wasserstoffperoxyd. 3. Modifiziertes Scott-Wilson-Reagens [SWR[1])], dessen Herstellung im Original eingesehen werden kann. — Ausführung: Man bringt in A die Probelösung, 3 *ccm* Eisenschwefelsäure (1), 5 *ccm* Wasserstoffperoxyd (2) und destilliert bis auf etwa 0,5 *ccm* Rückstand ab. In C befinden sich 5 *ccm* SWR (3). Je nach der vorhandenen Buttersäuremenge bildet sich eine Trübung oder ein Niederschlag. Nun wird der Inhalt der Vorlage in einen zweiten Kolben A gebracht und C mit 5 *ccm* (2) nachgespült. In den Kolben werden einige Siedesteinchen gegeben; dann wird er mittels Gummistopfens mit B verbunden. C wird mit genügender Menge alkalischer Jodlösung beschickt und der Inhalt von A ganz gelinde zum Sieden erhitzt. Sobald einige Kubikzentimeter Destillat übergegangen sind, wird das Kühlrohr abgespült und die Destillation beendet. Man läßt C etwa $^1/_2$ Stde. stehen und titriert den Inhalt mit Thiosulfatlösung aus einer Mikrobürette[2]), deren Spitze am besten aus einer verchromten Injektionsnadel besteht. Gegen Ende setzt man 1%ige Stärkelösung (mit 5% Zinksulfat und 25% Natriumchlorid) zu. Der Titer der vorgelegten alkalischen Jodlösung wird in einem (1) und (2) enthaltenden Blindversuch bestimmt. 1 *ccm* 0,005 n-Jodlösung entspricht 0,27 *mg* Buttersäure. Es ist vorteilhaft, mit zwei Kühlern zu arbeiten: In der ersten Apparatur wird die Oxydation ausgeführt, in der zweiten die quantitative Bestimmung.

In der mikrocolorimetrischen Methode zur Benzolbestimmung von H. H. Schrenk, S. J. Pearce und W. P. Yant[3]) wird das flüssige oder dampfförmige Benzol mit einem Gemisch von gleichen Volumteilen rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure zu m-Dinitrobenzol nitriert. Das Gemisch wird mit 40%iger Natronlauge schwach alkalisch gemacht (1—2 Tropfen über den Lackmus-Neutralpunkt) und dann mit 10 *ccm* Butanon (Methyläthylketon, K. P. 81,9°) etwa 10 min lang geschüttelt. Die Temperatur soll über 25° bleiben. Die entstehende purpurrötliche Färbung wird in Neßlerröhren mit Färbungen von Lösungen bekannten m-Dinitrobenzolgehaltes verglichen. Die Erfassungsgrenze beträgt 1 γ Benzol, die Genauigkeit $\pm 5\%$ bei einem Benzolgehalt von 0,01—0,06 *mg*. Toluol, Äthyl- und Chlorbenzol stören. Da aber 15 Teile Toluol einem Teil Benzol an Farbwirkung gleich sind, läßt sich der Benzolgehalt bei bekanntem Toluolgehalt berechnen. Man kann das Butanon durch Ausschütteln aus der alkalischen Lösung und nachfolgende Destillation über Weinsäure zurückgewinnen.

P. Haas.

[1]) H. Scott-Wilson, Journ. of Physiol. **42**, 444 (1912); vergl. diese Ztschrft. **51**, 790 (1912). Siehe auch L. Klinc, Bull. de la soc. de chim. biol. **14**, 885 (1932); vergl. diese Ztschrft. **97**, 53 (1934); Arhiv Hemiju Farmaciju Zagreb **5**, 212 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 368 (1932). — [2]) Der Verfasser empfiehlt die Mikro-Makrobürette nach Hans J. Fuchs, vergl. diese Ztschrft. **91**, 172 (1933). — [3]) U. S. Dept. of the Interior. Bur. Mines. Rep. of Invest. **3287**, 11 S. (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1064 (1936).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. M. Hartmann.

Die Eisenbestimmung in Pflanzensubstanzen und deren Extrakten, wie Fruchtsäften, Weinen und Essig führen L. G. Saywell und B. B. Cunningham[1]) colorimetrisch mit o-Phenanthrolin aus, das mit EisenII-Ionen eine schön rote und lange beständige Färbung gibt. Die Verbrennung auf nassem Weg sowie alle folgenden Operationen werden in demselben Pyrex-Reagensglas von 25:150 *mm* ausgeführt, das Marken bei 10 und 15 *ccm* trägt. An Reagenzien, die eisenfrei sein müssen, werden benötigt: konz. Schwefelsäure, 60—70%ige Perchlorsäure, 10%ige wäßrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat, 1,5%ige äthylalkoholische Lösung von o-Phenanthrolin und konz. Ammoniak. Andere Reduktionsmittel, wie Natriumhypophosphit und Formiat sind wegen ihres hohen Eisengehalts wenig geeignet. Als Indikator zum Einstellen des p_H-Wertes dient Kongopapier. Als Vergleichslösung dient eine Lösung von 1 *g* reinem Eisendraht in Schwefelsäure und Salpetersäure, die bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen abgeraucht und dann mit Wasser auf 1000 *ccm* verdünnt wird. Von dieser Lösung werden entsprechende Teile zu 1000 *ccm* verdünnt, bis zu einem Gehalt von 1 γ Fe/*ccm*. *Ausführung:* 2 *ccm* der zu untersuchenden Probe werden in dem Pyrex-Reagensglas, das in eine Drahtklemme gespannt ist, mit je 1 *ccm* konz. Schwefelsäure und Perchlorsäure übergossen und bei fortgesetztem Schwenken immer stärker erhitzt, bis die Verbrennung gewöhnlich nach 2—10 min beendet ist. Wenn nicht, gibt man noch etwas Perchlorsäure zu und erhitzt weiter, bis der Aufschluß wasserhell geworden ist. Darauf fügt man (nach dem Abkühlen?) 1 *ccm* destilliertes Wasser und 1 *ccm* Hydroxylaminlösung zu und nach Umschwenken noch 0,5 *ccm* o-Phenanthrolinlösung. Jetzt versetzt man mit konz. Ammoniak (etwa 2 *ccm*), bis eine leichte Rötung in der Lösung entsteht; nach Einwerfen eines kleinen Stückchens Kongopapier wird noch mehr Ammoniak zugegeben, bis das Kongopapier deutlich rot wird. Dabei entwickelt sich die Farbe des Ferro-Phenanthrolin-Komplexes in voller Stärke. Die Lösung wird dann mit destilliertem Wasser bis zur 10 *ccm*-Marke und, wenn die Färbung noch zu stark sein sollte, auf 15 *ccm* verdünnt. Als Vergleich dienen Standardlösungen, die auf dieselbe Art wie die Analyse vorbereitet und monatelang haltbar sind.

Von getrockneten Früchten, die 40—60 γ Fe je Gramm Substanz enthalten, wägt man nur 0,5 *g* auf ein kleines Stückchen Wachspapier und verascht damit, oder man nimmt eine größere Menge, die man verascht, und macht daraus eine Lösung, von welcher dann entsprechende Teile entnommen werden. Die mitgeteilten Beleganalysen, von denen immer mehrere von einer Probe angeführt sind, stimmen ausnahmslos auf Bruchteile eines γ Fe überein. Dieselbe Übereinstimmung wurde

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 67 (1937).

erzielt gegenüber Bestimmungen nach der Rhodanid- und der Thioglykolsäure-Methode.

Kupfer, Aluminium und Magnesium stören nicht in den Konzentrationen, die das Eisen gewöhnlich in pflanzlichen Substanzen begleiten; so ist z. B. die 2fache Menge Kupfer und die 10fache an Aluminum und Magnesium unschädlich für die Eisenbestimmung. W. M. Hartmann.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. Erika Frohwein.

Die p_H-Werte als Maß der Alterung von Spezialpapieren hat A. R. Matthis[1]) untersucht. Als Alterungsgrad bezeichnet man das Nachlassen der Zug- und Dehnfestigkeit, ferner der Zerreißfestigkeit eines Papiers. Man hat Versuche über künstliches Altern angestellt, indem man das Versuchspapier in einem Trockenschrank mit Luftzirkulation auf Temperaturen von etwa 90° C erhitzte und dann die obenerwähnten Festigkeitsproben ausführte. Der Verfasser hat untersucht, ob diese Veränderungen sich durch p_H-Bestimmung bestätigen lassen, und hat besonders solche Papiere untersucht, welche in der elektrotechnischen Industrie Verwendung finden [Papiere zur Herstellung von Kondensatoren, und zwar a) Lumpenpapier, b) Cellulosepapier. Ferner Manilapapier für Starkstromkabel sehr hoher Spannung]. — Von diesen Papieren wurden, bevor und nachdem sie 7 Tage bis 6 Monate langen Heizperioden unterworfen worden waren, Reißwiderstand, Zugdehnung und p_H-Wert bestimmt. — Die Einzeleigenschaften der Papiermuster bei der Lieferung sind in Tabellen zusammengestellt, welche im Original einzusehen sind. Die Deutung der Resultate ist erschwert durch die ziemlich deutlichen Unregelmäßigkeiten der Zerreiß- und Bruchdehnungswiderstände, welche ihre Ursachen in physikalischen Eigenschaften des Papiers (Faserrichtung, Verfilzung) haben. Besonders sind diese Eigenschaften zu berücksichtigen, wenn man mit kürzerer Versuchsdauer rechnet; sollen die Resultate bessere Übereinstimmung zeigen, so hat man längere Zeiträume anzuwenden, wobei die Abweichungen deutlicher werden. Es zeigen dann die Versuche, daß eine Senkung des p_H-Wertes als Funktion der Erhitzungsdauer erscheint. Aber selbst bei kürzerer Versuchsdauer läßt die p_H-Bestimmung einen Schluß auf die Veränderung der physikalischen Eigenschaften eines Papiers zu, kann die mechanische Prüfung ersetzen und ein Urteil über die Alterung eines Musters geben in Fällen, wo nur so wenig Material vorhanden ist, daß es zu Zerreiß- und Dehnungsversuchen nicht ausreicht. K. Fresenius.

Stärke, Borax. Th. H. Hart[2]) gibt vier verschiedene Methoden zur Bestimmung der Viscosität von Stärke an. Einmal erfolgt die Gelatinierung mit Hilfe eines Alkalis wie Natronlauge in heißem oder

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 324 (1935). — [2]) Americ. Dyestuff Reporter **25**, 313 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3609 (1936).

kaltem Wasser. Dieses Vorgehen ist geeignet für Kartoffel- und Tapiokastärke, nicht aber für Sagostärke. Bei der zweiten Methode wird 1 Teil Stärke mit 10—25 Teilen Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbad zum Gelatinieren gebracht und dann die Viscositätsmessung durchgeführt. Eine genügende Genauigkeit wird dabei nur dann erreicht, wenn die Temperatur streng eingehalten wird und die Art des Rührens stets die gleiche ist. Als dritte Arbeitsweise wird empfohlen, die Lösung aus 1 Teil Stärke und 10 Teilen Wasser mit indirekter Erhitzung zu kochen, dann abkühlen zu lassen und die Messung im Mc Michell-Viscosimeter oder dem Bingham-Grene-Plastometer vorzunehmen. Als vierte Bestimmung ist angegeben, Stärke und Wasser mit direktem Dampf zu kochen, wobei die Art des Rührens genau nach der Vorschrift eingehalten werden muß. Die Viscositätsmessung selbst erfolgt im abgeänderten Perkins-Viscosimeter. Die Viscositäten werden alle auf Wasser bezogen, jedoch erfolgt in neuester Zeit die Angabe auch in absoluten Werten in Centipoisen.

Über die konduktometrische Bestimmung von Borax in Glanzstärken und über die Wertbestimmungen von technischen Boraxen berichtet V. Konn[1]) 1 *g* Stärke soll bei 20° mit 100 *ccm* Wasser 10 min extrahiert werden. Die elektrische Leitfähigkeit wird dann im Konduktometer von K. Šandera bestimmt. Der Boraxgehalt ist darauf an Hand der in einer Tabelle angegebenen Werte zu berechen. Erika Frohwein.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Verunreinigungsgrades von Pflanzenfasern fand A. Sakostschikoff[2]). Das Verfahren besteht darin, mit Hilfe von Schweizers Reagens (Kupferoxydammoniaklösung) die Cellulose und die sie begleitenden Kohlenhydrate in Lösung zu bringen. Man filtriert und nimmt den Rückstand nach dem Auswaschen, Trocknen und Wägen als Maß der Verunreinigung.
Erika Frohwein.

Eine Abänderung der Viscositätsmessung als Methode für die Leimprüfung geben E. Sauer und E. Willach[3]) an. Die bisher in Deutschland übliche Methode der Viscositätsmessung von Glutinleimen läßt sich auf Vorschlag der Verfasser durch eine zur Charakterisierung der Leimqualität besser geeignete ersetzen. Zwei Leimkomponenten werden in verschiedenen Verhältnissen gemischt und dadurch Leimreihen von genau abgestuften Qualitäten hergestellt. Hieran kann nun durch Viscositätsmessungen ein Vergleich von verschiedenen Meßmethoden durchgeführt werden. Für einheitliche Messungen ist, wie die durchgeführten Versuche ergeben, die in Amerika übliche Standardmethode mit 12½%igem Leim bei 60° auch bei Verwendung von Vogel-Ossag- oder Hoeppler-Viscosimetern am besten geeignet. Erika Frohwein.

---

[1]) Chem. Obzor **11**, 68 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2821 (1936). — [2]) Faserforsch. **11**, 177 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3459 (1935). — [3]) Kolloidztschrft. **75**, 95 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 243 (1936).

Eine Testmethode zum quantitativen Nachweis von Wuchsstoff B wurde von Lotte Reuter[1]) als volumetrische Methode ausgearbeitet. Den Hefegehalt einer Lösung bestimmt man, ähnlich wie bei der Hämatokritmethode, durch Sedimentation. Die Flüssigkeit wird dabei in eine Capillare gefüllt und die darin suspendierte Hefe durch Zentrifugieren zum Absitzen gebracht. Aus den Werten, die sich für die Sedimentationshöhe bei verschiedenen Wuchsstoffzusätzen ergeben, sowie mit Hilfe von denjenigen, die aus Kontrollversuchen ermittelt werden, läßt sich durch Bildung des Quotienten die Wirkung des Wuchsstoffs B berechnen. An Hand der Ergebnisse dieser Sedimentationsmethode wird von der Verfasserin festgestellt, daß das Teilungswachstum der Hefe einer Gesetzmäßigkeit unterliegt. Diese läßt sich ausdrücken durch die Gleichung: $W = k \sqrt{2}\, p$. Dabei stellt W die Wirkung, p die wuchsstoffhaltige Extraktmenge in Prozenten und k eine Konstante dar. Für letztere ließ sich aus den Versuchen mit annähernder Genauigkeit ein Wert von 6 ermitteln. Als Einheit beim Vergleich von Extrakten mit verschieden hohem Wuchsstoffgehalt dient diejenige Wuchsstoffmenge, die in einer Nährlösung mit 0,5%igem Boletus-Extraktzusatz enthalten ist und deren Wirkung unter bestimmten Bedingungen darin besteht, daß sie den normalen Wachstumsverlauf der Hefe um das 6fache erhöht. Erika Frohwein.

Das photoelektrische Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlorophyll, das Oltmann vorgeschlagen hat, vereinfachen T. N. Godnew und S. W. Kalischewicz[2]) durch Anwendung des lichtelektrischen Colorimeters von Lange. Dabei ist das Chlorophyll in solchen Lösungen noch bestimmbar, deren Gehalt davon 25 *mg/l* beträgt. Die Gesamtmenge der Lösungen soll nicht mehr als 30 *ccm* ausmachen. Die Angaben des Apparates werden durch die Anwesenheit gelber Farbstoffe nicht gestört, sobald rote Lichtfilter von Schott verwendet werden.

Erika Frohwein.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Bestimmung von Phosphor und Phosphorsäure. Zur Bestimmung des Phosphors in Phosphoröl und Phosphorus solutus DAB VI werden mehrere Methoden angegeben. Nach B. Stempel[3]) eignet sich zur Bestimmung des Phosphors in Phosphorus solutus die von H. P. Kaufmann[4]) zur bromometrischen Methode der Jodzahlbestimmung benutzte Lösung von Brom in Natriumbromid enthaltendem Methanol. Man wägt in ein kleines Bechergläschen genau 2 *g* Phosphorus solutus ab, bringt die Einwage in einen 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben, löst sie in 10 *ccm* Chloroform und setzt unter Umschwenken 25 *ccm* der Bromlösung hinzu. Dann fügt man 15 *ccm* 10%ige Jodkaliumlösung hinzu und titriert

[1]) Protoplasma **25**, 614 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 807 (1936). — [2]) Planta **25**, 194 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2580 (1936). — [3]) Pharm. Zentralhalle **75**, 281 (1934). — [4]) Deutsche Einheitsmethoden der Wizöff (1930); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **75**, 472 (1928).

mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung zurück. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatz $\frac{0{,}0621\ (a—b)}{e}$, bei welchem e die Einwage, a den Verbrauch an 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung im Blindversuch und b den Verbrauch derselben im Hauptversuch bedeuten. Stempels Versuche mit einer Lösung, die 0,3696% elementaren Phosphor enthielt, ergaben die nachfolgenden Werte: 0,3707%, 0,3691%, 0,3686% und 0,3694%. Gleiche Werte erhält man auch bei einer direkten Titration mit dieser Bromlösung auf eben sichtbare Gelbfärbung, da Brom mit Phosphor in einer Lösung von Methanol und Chloroform sofort reagiert.

Die allmähliche Verringerung des freien Phosphorgehaltes phosphorhaltiger Pillen hat D. Köszegi[1]) colorimetrisch verfolgt. Köszegi wandte dabei die Methode von C. Stich[2]) an, nach welcher das phosphorhaltige Öl in der zehnfachen Menge eines Gemisches von 20 *ccm* absolutem Alkohol, 40 *ccm* Äther und 5 *ccm* Aceton gelöst und nach Zusatz von 10 Tropfen einer acetonischen Silbernitratlösung auf je 10 *ccm* der Phosphorlösung nach 10 min colorimetrisch mit einer frisch hergestellten und ebenso behandelten 0,1%igen Phosphoröllösung verglichen wird. Köszegi konnte dabei feststellen, daß der Phosphorgehalt der Pillen binnen 3 Tagen um $^1/_5$ zurückging, so daß schließlich am 16. Tag, an welchem die Pillen letztmalig genommen werden sollten, nur noch $^1/_{10}$ der ursprünglich vorhandenen Phosphormenge nachweisbar war. Zur Ausführung der Methode bemerkt Köszegi noch, daß die ursprüngliche Vorschrift von Stich, den Vergleich im Pulfrichschen Stufenphotometer nach 10 min vorzunehmen, insofern einer Berichtigung bedarf, als die maximale Farbvertiefung erst nach Verlauf von 45 min eintritt. Mit einer 0,01%igen starken Stammlösung wurde nach 10 min eine Farbtiefe erreicht, die einem Meßtrommelstand von 16,2 entsprach. Nach 15, 25, 35 und 45 min konnten Meßtrommelstände von 14,9, 14,0, 13,5 und 13,0 abgelesen werden, wobei der letztere Stand sich nicht mehr veränderte. Nach den weiteren Untersuchungen ergab es sich, daß der größte Teil des freien Phosphors verdunstet, während nur $^1/_3$ durch Oxydation verloren geht.

F. Vieböck[3]) gibt eine Methode zur Bestimmung des Phosphors in Phosphoröl an, die darauf beruht, daß der Phosphor in einer gepufferten Lösung quantitativ in Phosphorsäure übergeführt wird. Zur Ausführung wägt man 1,5 *ccm* Phosphoröl, am besten in einem hohlen Schliffstopfen eines 100 *ccm* fassenden Schliffkölbchens genau ab, gibt in das Kölbchen 3 *g* festes, neutrales Natriumacetat und dann aus einer Bürette rasch längs der Wandung und ohne Umschwenken 18—20 *ccm* 0,1 n-Jodlösung hinzu; dann verschließt man das Kölbchen mit dem Stöpsel und schüttelt 1 min so kräftig wie möglich. Nach kurzer Zeit titriert man das freie Jod gegen Stärkelösung mit Natriumthiosulfatlösung zurück. 1 *ccm* der 0,1 n-Jodlösung entspricht 0,62 *mg* Phosphor. Die austitrierte Lösung kann

[1]) Pharm. Zentralhalle **75**, 34 (1934). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 1014 (1927). — [3]) Arch. der Pharm **272**, 84 (1934).

man noch zur Bestimmung der Säure verwenden. Dann gibt man noch 3—4 *g* reines Natriumchlorid hinzu und titriert mit Lauge gegen Phenolphthalein. Bei gleicher Normalität muß der Laugeverbrauch das 1,25fache des Jodverbrauchs betragen. Um einen kleinen Spielraum für Analysenfehler zu gewähren, kann man wohl auch das 1,28fache an Laugeverbrauch gestatten. Die acidimetrische Bestimmung dient als eine gute Kontrolle der jodometrischen.

Nach E. Kahane[1]) kocht man 1 *g* Phosphoröl zuerst mit einer Mischung von 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,39) und 4 *ccm* Schwefelsäure (D 1,80) bis zur Braunfärbung und dann mehrere Male mit je 5 *ccm* einer Mischung von zwei Teilen Perchlorsäure (D 1,61) und einem Teil Salpetersäure (D 1,39) bis zur Farblosigkeit. In der erhaltenen Lösung erfolgt dann die Phosphorbestimmung in üblicher Weise.

Diese Art der Oxydation mittels Perchlorsäure und Salpetersäure hat E. Kahane zusammen mit Marcelle Kahane schon früher[2]) zur Bestimmung von Schwefel in Arzneien benutzt. Bei der Schwefelbestimmung führten die Verfasser die Oxydation in einem Kjeldahlkolben aus, auf dem sich ein eingeschliffener Aufsatz mit einem W-förmigen, mit Oliven versehenen Rohre befand. Diese Vorlage wird mit Jodwasserstoffsäure beschickt, die nach Beendigung der Oxydation durch Drehen der Vorlage um 180° in den Kolben zurückgegeben wird. Dann erhitzt man den Kolben bis zum Auftreten von Perchlorsäurenebeln. Die gebildete Jodsäure reduziert man mit Hydrazin und Formalin, neutralisiert die Hauptmenge der Perchlorsäure mit Soda und bestimmt die gebildete Schwefelsäure wie üblich als Bariumsulfat. Bei der Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen kann man die Zerstörung ausführen, ohne den Aufsatz zu benutzen. Von Calciumglycerophosphaten zerstört man 0,2—0,3 *g* mit 2—3 *ccm* der Perchlorsäure-Salpetersäuremischung. Bei diesem Vorgehen ist die organische Substanz innerhalb von 10 min zerstört.

Zur quantitativen Bestimmung der organisch gebundenen Phosphorsäure in Phytin und in Arzneimischungen veröffentlichen G. A. Weißmann und R. J. Bermann[3]) eine Arbeit, in der sie die Nachprüfung verschiedener Methoden sowie eine eigene Arbeitsweise bekannt geben. Eine bequeme Methode zur direkten Bestimmung ist die von W. Heubner und H. Stadler[4]). Nach diesen löst man 0,2 *g* Phytin in 100 *ccm* 0,6%iger Salzsäure und titriert mit einer Eisenchloridlösung, die 2 *g* metallisches Eisen und 6 *g* Salzsäure im Liter enthält, in Anwesenheit von 4 *ccm* 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung. Man titriert, bis ein weißlicher Niederschlag auszufallen beginnt, und fügt dann noch 0,15 bis 0,25 *ccm* der Eisenchloridlösung hinzu, bis die Flüssigkeit hellrosa wird. 1 *ccm* der Eisenchloridlösung entspricht 5,45 *mg* organisch gebundener Phosphorsäure. M. Tropp und L. M. Solz[5]) haben diese Methode

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **20**, 26 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2562 (1934). — [2]) Compt. rend. **198**, 372 (1934); vergl. diese Ztschrft. **106**, 213 (1936). — [3]) Pharm. Zentralhalle **77**, 239 (1936). — [4]) Biochem. Ztschrft. **64**, 422 (1914); vergl. diese Ztschrft **58**, 191 (1919). — [5]) Pharm. Journ. (russ.) Nr. 11—12 (1932).

durch Zugabe von 20—30 *ccm* Äther vor der Titration verbessert. Da bei dieser Titration nach keiner Methode ein guter Endpunkt zu erkennen war, haben Weißmann und Bermann einen anderen Weg gesucht. Dabei fanden sie, daß Phytin in essigsaurer Lösung nach Zugabe von Kupfersalzlösungen einen blaugrünen Niederschlag von konstantem Kupfergehalt bildet. Nach verschiedenen Versuchen gelang es ihnen, eine Methode auszuarbeiten, die auf der Zugabe einer gestellten Kupfersulfatlösung und Rücktitration des Kupferüberschusses beruht. Die Ausführungsweise ist folgende: Man löst 0,2 *g* Phytin in einem 100 *ccm*-Meßkolben in 20 *ccm* 0,1 n-Salzsäure, setzt 0,5 *g* krystallisiertes Natriumacetat hinzu und schüttelt bis zur Lösung. Dann gibt man noch 25 *ccm* einer 0,1 n-Kupfersulfatlösung hinzu, deren Titer man jodometrisch bestimmt hat, und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach 5 min filtriert man, verwirft die ersten 5—10 *ccm* des Filtrats und gibt die nächsten 25 *ccm* in eine Glasstöpselflasche. Man setzt 2 *g* Kaliumjodid hinzu und titriert das Jod mit einer 0,1 n-Thiosulfatlösung. 1 *ccm* der 0,1 n-Kupfersulfatlösung entspricht 0,00782 *g* organisch gebundener Phosphorsäure (P_2O_5). Nach diesem Verfahren wurden folgende Mischungen untersucht: 1. Phytin + Zucker, 2. Phytin + Ferratin und 3. Phytin + Calciumglycerophosphat. Zucker und Eisen störten dabei nicht und das Eisen konnte nach der Zerstörung der Substanz mit Schwefelsäure und Perhydrol in üblicher Weise bestimmt werden. Die Calciumsalze dagegen wirkten störend, und in diesem Fall mußte die Arbeitsweise geändert werden. Man bringt die abgewogene Menge der Mischung von Phytin und Calciumglycerophosphat auf ein Filter und wäscht mit 50—70 *ccm* kaltem Wasser aus, bis keine Calciumreaktion mehr nachzuweisen ist. In der Lösung bestimmt man das Calciumglycerophosphat nach der offizinellen Methode. Das Filter mit dem zurückgebliebenen Phytin setzt man auf einen Meßkolben und bringt etwa 4mal je 5 *ccm* 0,1 n-Salzsäure auf das Filter, bis das Phytin völlig gelöst ist. Dann wäscht man mit je 10 *ccm* Wasser das Filter säurefrei und behandelt die erhaltene Lösung nach der oben gegebenen Vorschrift.

Bei der Analyse von Arzneimischungen berechnet man die Phytinmenge aus der organisch gebundenen Phosphorsäure, von welcher Phytin gewöhnlich 40% enthält.

Zur Untersuchung und Qualitätsbewertung von Inositphosphorsäurepräparaten hat K. Lindenfeld[1]) zwei Arbeiten veröffentlicht. Er gibt in den beiden Arbeiten ein Verfahren zur Gewinnung des Inosits aus den Calcium- und Magnesiumphosphaten an, nach welchem man annähernd den Inositgehalt quantitativ bestimmen kann. Dazu erhitzt man 5 *g* der Substanz mit 50 *ccm* 20%iger Ameisensäure in einem Bombenrohr 2 Stdn. lang auf 165—170°, bringt das Reaktionsprodukt in 250 *ccm* Wasser und dampft es zur Entfernung der Ameisensäure im Vakuum zur Trockne ein. Man wiederholt dieses einige Male, bis alle Ameisensäure entfernt ist, zieht dann den Rückstand mit Wasser aus, fällt das Phosphat mit einem Überschuß von Bariumhydroxyd und darauf

[1]) Biochem. Ztschrft. **272**, 284 (1934); Roczniki Farmac. **12**, 37 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2849 (1935).

das überschüssige Barium durch Einleiten von Kohlensäure. Man filtriert und bringt das Filtrat im Vakuum zur Trockne. Den Rückstand extrahiert man mit heißem Wasser und verdampft letzteres. Den verbleibenden krystallinischen Rückstand löst man in Wasser, engt die Lösung auf 5 *ccm* ein, säuert sie mit einigen Tropfen Essigsäure an und fügt 80 *ccm* 96%igen Alkohol hinzu. Nach dem Abkühlen setzt man noch 80 *ccm* Äther hinzu und läßt den Inosit auskrystallisieren, was nach einigen Stunden vollständig bis zu einer Ausbeute von 91% der Theorie erfolgt. Die erhaltenen Inositkrystalle trocknet man über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd. Bei Calcium- und Eiseninositphosphaten muß man die erhaltene Ausbeute mit 1,1 multiplizieren. Lindenfeld hat die Kohlenstoffbestimmung des Inosits in der Weise ausgeführt, daß er das Präparat mit Bichromat mischte und dann verbrannte. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit trocknet man die zu untersuchenden Präparate $2^1/_2$ Stdn. bei 105°.

Das genannte Verfahren ist bei Alkalipräparaten nicht brauchbar.

Zur Phosphorbestimmung in Phosphat-, Hypophosphit- und Glycerophosphatsirupen gibt G. J. W. Ferrey[1]) je nach Art der Sirupe verschiedene Verfahren an. Im allgemeinen löst man eine Einwage (entsprechend 15—20 *mg* P_2O_5) in 70 *ccm* Wasser und setzt 5 *ccm* Salpetersäure und 10 *g* Ammoniumnitrat hinzu. Man erwärmt auf 65° und gibt in dünnem Strahl unter Rühren 35 *ccm* Ammoniummolybdatlösung in Salpetersäure (nach Statutory Rules and Orders 1928 Nr. 421 zu Fertilizers and Feeding Stuff Act 1926), die 8 Tage bei 35° gestanden hat, zu, rührt $^1/_2$ min, läßt 15 min bei 67 70° stehen und läßt dann 15 min lang die Flüssigkeit abkühlen. Nun dekantiert man die Flüssigkeit durch einen Goochtiegel, wäscht denselben nacheinander mit 2mal 20 *ccm* 5%iger Salpetersäure, 5mal 20 *ccm* 5%iger Ammoniumnitratlösung und wenig Wasser bis zur Neutralität nach und spült den Niederschlag mit 50 *ccm* Wasser in ein Becherglas. Man löst ihn in 50 *ccm* kohlensäurefreier 0,2 n-Natronlauge und titriert den Laugenüberschuß mit 0,2 n-Salzsäure gegen Thymolblau oder Phenolviolett. Das Verfahren kann auf den zusammengesetzten Eisenphosphatsirup B. P. bei einer Einwage von 0,4 *g* unverändert angewendet werden, da die übrigen Bestandteile nicht stören. Bei Eisenphosphatsirup mit Chinin und Strychnin B. P. mischt man 0,5 *g* Sirup, 20 *ccm* Wasser und 1,0 *g* Natriumcitrat, macht mit Ammoniak alkalisch und schüttelt mit Chloroform aus. Die Chloroformlösung wäscht man mit wenig Wasser, säuert die wäßrige Flüssigkeit mit Salpetersäure schwach an, befreit sie auf dem Wasserbad vom Chloroform und behandelt sie bei 65° weiter nach obiger Vorschrift.

Bei zusammengesetzten Hypophosphitsirupen B. P. C. kocht man 1—1,5 *g* mit je 5 *ccm* Wasser und Salpetersäure auf 3—4 *ccm* ein, setzt 5 *ccm* Wasser und 0,5 *g* Kaliumpermanganat hinzu, kocht auf 3 *ccm* ein, entfärbt mit Oxalsäure und behandelt weiter wie oben.

Glycerophosphatsirup trocknet man mit 0,5 *g* leichtem Magnesiumoxyd ein, verascht den Rückstand vorsichtig im bedeckten Platintiegel,

[1]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **7**, 346 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1091 (1935).

löst die Asche in 50%iger Salpetersäure, erwärmt $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad und behandelt weiter nach der oben gegebenen Vorschrift. Bei diesem Sirup läßt man jedoch den Niederschlag vor der Filtration 1 Stde. stehen und setzt der Ausgangslösung anstatt der oben genannten 10 *g* hier 15 *g* Ammoniumnitrat hinzu.

Zur Gehaltsbestimmung der im National Formulary offizinellen Hypophosphite und der Sirupe liegen zwei Arbeiten von G. L. Jenkins und Ch. F. Bruening[1]) vor. In der ersten Arbeit geben die Verfasser Verbesserungen für die Gehaltsbestimmungen der Hypophosphite von Natrium, Kalium, Ammonium, Calcium und Mangan an, die alle zu niedrige Werte geben. Es wird vorgeschlagen, an Stelle von Zinkoxyd als Puffer Natriumacetat zu verwenden. Das gravimetrische Verfahren von B. Schmitz[2]) ist beim Calciumsalz in Gegenwart von Citronensäure einfach und genau, besonders wenn man den Niederschlag nochmals fällt. Diese Umfällung des Niederschlages ist vor allem bei Gegenwart von reichlichen Mengen an fremden Salzen zu empfehlen. Für das Mangansalz ist das Verfahren aber nicht anwendbar. Hier ist das Bismutatverfahren nach Oxydation mit Salpetersäure besser geeignet. Das bromometrische Verfahren von E. Rupp und Kroll[3]) ist direkt, einfach, schnell, genau, auf alle Salze anwendbar und wird von Jenkins und Bruening zur Aufnahme ins National Formulary vorgeschlagen. Für Eisenhypophosphit gibt das im National Formulary angegebene Verfahren gute Werte.

Sowohl das gravimetrische als auch das bromometrische Verfahren eignet sich zur Hypophosphitbestimmung in den offizinellen Sirupen, die Ammonium-, Calcium- und Calcium- + Natriumhypophosphit enthalten sowie auch zur Hypophosphitbestimmung des Hypophosphitsirups des National Formulary V. Zur Zerstörung der organischen Substanz vor der gravimetrischen Bestimmung verdünnt man von den beiden erstgenannten Sirupen 50 *ccm* auf 250 und von den beiden letztgenannten 50 auf 500 *ccm* mit Wasser und versetzt 50 *ccm* dieser Verdünnungen mit 30 *ccm* Salpetersäure und 5 *ccm* Schwefelsäure. Dann kocht man bis zur Schwärzung, erhitzt weiter unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure bis fast zur Farblosigkeit, kühlt ab und verdünnt mit Wasser auf 150 *ccm*. Außer beim Ammoniumhypophosphitsirup setzt man darauf 2 *g* Citronensäure hinzu, dann 28%iges Ammoniak bis zur schwach lackmussauren Reaktion, ferner einige Tropfen Salzsäure und behandelt nun weiter nach der genannten Methode. Eine mit der Zeit bei den genannten Sirupen auftretende Verfärbung bedeutet noch keine Verminderung des Gehalts an Hypophosphit. Um bei der Herstellung des Calcium- + Natriumhypophosphitsirups eine klare Lösung zu erhalten, muß die vorgeschriebene Zuckermenge um 20% vermindert und der Sirup unter Erwärmen auf 70° hergestellt werden.

[1]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **25**, 19 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4760 (1936); Journ. Americ. Pharm. Assoc. **25**, 491 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4237 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. **65**, 46 (1924/25). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **55**, 310 (1916).

Sowohl das gravimetrische als auch das bromometrische Bestimmungsverfahren gab auch bei der Bestimmung reiner unterphosphoriger Säure gut stimmende Werte, während das Verfahren der U. S. P. 10 zu niedrige Werte lieferte. Bei der Calciumbestimmung sowohl in Sirupen als auch im reinen Calciumhypophosphit gab das Verfahren der B. P. von 1932 dann gute Werte, wenn der Calciumoxalatniederschlag wieder von neuem in heißer, verdünnter Salzsäure (1 + 2) gelöst und nach Neutralisation mit Ammoniak und Zusatz von Essigsäure nochmals gefällt wurde.

Zur Titration der Calciumglycerophosphate und ihrer Zuckerverreibungen benutzt C. de Coquet[1]) die von ihm früher zur Bestimmung von Glycerin in Weinen[2]) verwendete mikrocolorimetrische Methode. Diese beruht auf der grünlichblauen Färbung des durch Bromwasser entstehenden Dioxyacetons mit Kodein und Schwefelsäure. Aus α-Glycerophosphaten erhält man direkt Dioxyaceton, während β- und ebenso saure Glycerophosphate erst mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt werden müssen. Bei α-Glycerophosphaten versetzt man 0,570 *g* des bei 150° getrockneten, neutralen Calciumsalzes in einem Meßkölbchen mit 0,5 *ccm* Schwefelsäure und füllt auf 50 *ccm* auf (entsprechend 5 *g* Glycerin im Liter). Von dieser Lösung erhitzt man 1 *ccm* mit 10 *ccm* gesättigtem Bromwasser 20 min im siedenden Wasserbad, vertreibt den Bromüberschuß durch Kochen und füllt nach dem Erkalten auf 10 *ccm* auf. 1 *ccm* dieser Lösung versetzt man mit 1 *ccm* 5%iger alkoholischer Kodeinlösung und dann unter Wasserkühlung mit 5 *ccm* chemisch reiner Schwefelsäure (D 1,84), schüttelt um und stellt die Mischung auf 10 min in kaltes Wasser. Dann erhitzt man genau 5 min im siedenden Wasserbad und kühlt nun sofort 10 min lang in kaltem Wasser. Die Vergleichslösungen werden mit 1 *ccm* einer Lösung von wasserfreiem Glycerin (1:90) und 9 *ccm* gesättigtem Bromwasser in derselben Weise hergestellt. Von dieser Vergleichslösung gibt man 0,1, 0,2 bis 1,0 *ccm* in verschiedene Reagensgläser, füllt alle auf 1 *ccm* auf und versetzt sie ebenso mit 1 *ccm* 5%iger alkoholischer Kodeinlösung und 5 *ccm* Schwefelsäure. Die Nummer des Röhrchens gibt den Glyceringehalt in *g*/*l* an. Bei einem reinen Salz muß die Farbtiefe der Glycerophosphatlösung mit dem Vergleichsröhrchen 5 übereinstimmen. Ist A die Nummer der Vergleichslösung, mit der die zu untersuchende Lösung übereinstimmt, so gibt A mal 3,13 den Gehalt der zuerst hergestellten Lösung an Calciumglycerophosphat + H_2O an. $(5 - A) \times 20$ ergibt den Prozentgehalt des untersuchten Präparates an reinem Salz.

Bei β-Glycerophosphaten erhitzt man 0,570 *g* und bei sauren 0,475 *g* mit 30 *ccm* Wasser und 0,5 *ccm* Schwefelsäure 20 min im siedenden Wasserbad und füllt dann auf 50 *ccm* auf. Die weitere Untersuchung wird dann nach der vorher gegebenen Vorschrift ausgeführt. Bei granulierten Glycerophosphaten behandelt man eine Einwage von 6,70 *g* ebenso. Dann schüttelt man 2 *ccm* der Lösung in einem 20 *cm* langen und 2 *cm*

[1]) Bull. soc. pharm. Bordeaux **67**, 15 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, II, 462 (1929). — [2]) Bull. soc. pharm. Bordeaux **66**, 235 (1928); durch Chem. Zentrbl. **100**, I, 2115 (1929).

weiten Reagensglas zur Beseitigung des Zuckers mit 2 *ccm* Natronlauge (D 1,029), 20 *ccm* absolutem Alkohol und 2 *g* Talk. Man filtriert und erhitzt 12 *ccm* des Filtrats in einer Schale mit flachem Boden 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad. Den Rückstand nimmt man mit 2 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:10) auf und behandelt ihn weiter mit Bromwasser usw. wie oben angegeben.

Zur Titration von Calciumglycerophosphat nach dem DAB VI bemerkt J. Opieńska-Blauth[1]), daß viele Handelspräparate Citronensäure enthalten, so daß diese Methode falsche Werte ergibt. Man kann aber den Citronensäuregehalt annähernd bestimmen, wenn man zuerst mit Lauge gegen Phenolphthalein titriert und dann das Glycerophosphat durch Titration mit Salzsäure gegen Methylorange bestimmt. Mit Hilfe des Reagenses nach Denigès kann man auch eine genaue Bestimmung der Citronensäure ausführen.

Zum Nachweis von Phosphorsäureestern (insbesondere Kresylphosphat) in Apiol gibt L. Rosenthaler[2]) nachfolgende Arbeitsweise an: Der Inhalt einer Kapsel wird in einem Tiegel mit 2 *g* gesättigter alkoholischer Kalilauge zuerst auf dem Wasserbad und dann auf freier Flamme bis zur Veraschung erhitzt. Dann wird der Rückstand mit gesättigter Chlorammoniumlösung aufgenommen und filtriert. Gibt man zu 1 Tropfen des Filtrats 1 Tropfen einer 10%igen Magnesiumsulfatlösung, so erhält man bei Gegenwart von Phosphorsäureestern Krystalle des Ammoniummagnesiumphosphats. Zum Nachweis von Phenol löst man nach dem Verdampfen des Alkohols einen Teil des Tiegelinhalts in Wasser und gibt die Lösung zum Diazoreagens (Sulfanilsäure + Nitrit und dann Alkali). Die Gegenwart von Kresol zeigt sich durch Gelb- oder Orangefärbung.

Eine Methode zur Schnellbestimmung von Blei in Calciumphosphaten gibt J. R. Nicholls[3]). Man löst 1 *g* Calciumphosphat in 10—15 *ccm* 2 n-Salzsäure unter Zusatz von 30 *ccm* 45—50%iger Ammoniumcitratlösung. Diese Lösung versetzt man mit 2 *ccm* einer 10%igen ammoniakalischen Kaliumcyanidlösung und 2 Tropfen 10%iger Natriumsulfidlösung. Die dabei eintretende Färbung vergleicht man mit genau bekannten Standardlösungen, die man sich mit Hilfe einer 0,001%igen Bleilösung herstellt. 1 *ccm* einer 0,001%igen Bleilösung entspricht 10 Teilen Blei je Million. Geringe Eisenmengen reduziert man vor Zusatz der Kaliumcyanidlösung mit Natriumthiosulfat, wie es J. M. Wilkie[4]) vorgeschlagen hat.

Bei größeren Bleigehalten behandelt man 10 *g* Calciumphosphat mit der zehnfachen Menge der genannten Reagenzien, fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff und führt das Sulfid in Bleisulfat über, indem man die auf einem Filter gesammelte Sulfidfällung mit dem Filter in einem

[1]) Sprawozdania Prac Dzialu Chemji Panstwowego Zakladu Higjeny 1929, Nr. 1; durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1326 (1931). — [2]) Pharm. Acta Helvetiae **7**, 87 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1210 (1932). — [3]) Analyst **56**, 594 (1931); vergl. hierzu diese Ztschrft. **104**, 220 (1936). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **59**, 88 (1920).

Tiegel mit 2 *ccm* Schwefelsäure und 10 *ccm* Salpetersäure erhitzt und dann zur Trockne bringt. Den Rückstand löst man in heißer Ammonacetat-Lösung und bestimmt das Blei wie üblich. Bei dieser Bestimmung ist nebenbei ein Blindversuch auszuführen.

Eine titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure gibt F. A. Maurina[1]) in Anlehnung an die Methode der U. S. P. 10 an. Dazu neutralisiert man eine genau gewogene Menge der Phosphorsäure mit chloridfreier Kalilauge gegen Phenolphthalein und setzt einen Überschuß einer 0,1 n-Silbernitratlösung hinzu. Dann neutralisiert man mit Zinkhydroxyd genau gegen Lackmus, um alles Silberphosphat auszufällen, füllt auf 100 *ccm* auf und filtriert. In 50 *ccm* des Filtrates bestimmt man wie üblich den Silberüberschuß nach Volhard. Das Zinkhydroxyd stellt man sich durch Schütteln von Zinkcarbonat mit dem Doppelten der theoretisch erforderlichen Menge 10%iger Kalilauge her, wäscht dann frei von Alkali und verwendet es in wäßriger Suspension.

W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

P. Haas.

Mikrochemische Nachweise und Bestimmungen anorganischer Bestandteile des Menschen- und Tierorganismus.

Zur Mikrobestimmung des Bleis nach F. Gallego y Gómez[2]) wird normales oder pathologisches Gewebe mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd verascht. Das entstandene Bleisulfat wird mit verdünntem Alkohol gewaschen, dann in Ammoniumtartrat-Lösung gelöst und nach Sättigung mit Schwefelwasserstoff gegen eine analog behandelte Lösung bekannten Bleigehaltes colorimetriert. Der mittlere Fehler liegt unter 0,30%.

Die mikropolarographische Methode zur quantitativen Bestimmung des Bleis im Blut von J. Teisinger[3]) ist eine klinische Anwendung des Verfahrens von J. Heyrovský[4]). Durch Änderung des p_H-Wertes in saurer Richtung wird das Blei aus dem Blut, vor allem aus den Erythrocyten, freigemacht, so daß die Blei-Ionen an der Kathode reduziert werden können. — Reagenzien: 1. Redestilliertes Wasser. 2. 3,8%ige Lösung von Natrium citricum Merck. 3. Konz. Salzsäure p. a. Merck. Die Reagenzien sind zeitweise auf Bleifreiheit zu prüfen. Aus Bleichlorid oder -nitrat werden Standardlösungen unter Zusatz von so viel Salzsäure hergestellt, daß die Lösung etwa 0,01 n-salzsauer

[1]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **17**, 668 (1928); durch Chem. Zentrbl. **100**, I, 1240 (1929). — [2]) An. Soc. Españ. Fís. Quím. **33**, 937 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2186 (1936). — [3]) Ztschrft. f. d. ges. exper. Med. **98**, 520 (1936). — [4]) Siehe J. Heyrovský, Mikrochemie **12**, 25 (1933); vergl. diese Ztschrft. **92**, 321, 324, 330 (1933). W. Kemula, Ztschrft. f. Elektrochem. **37**, 779 (1931); vergl. diese Ztschrft. **91**, 206 (1933). Zahlreiche Arbeiten von J. Heyrovský und seinen Schülern; vergl. diese Ztschrft. **76**, 225 (1929); **97**, 202 (1934).

wird. Man polarographiert eine Konzentrationsreihe von 0,25 γ Pb aufwärts und konstruiert danach eine Eichkurve. Bei Benutzung einer neuen Capillare (siehe unten) ist eine neue Standardlösung herzustellen und in frisch bereitetem Zustand zu analysieren. — Apparatur: Polarograph nach J. Heyrovský mit empfindlichem Galvanometer und Kompensationseinrichtung nach Ilkovič. Man arbeitet in einer Atmosphäre von aus Salzsäure elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff. Dieser streicht durch destilliertes Wasser und tritt durch einen Dreiwegehahn in den Luftraum des 6 *ccm*-Titriergefäßes (Jenaer Glas oder böhmisches Hartglas) ein, um daraus den Sauerstoff zu verdrängen; nach Umstellung des Hahnes streicht der Wasserstoff durch die Flüssigkeit. Der Platinkontakt am Gefäßboden darf nicht mit Bleiglas eingeschmolzen sein. Bei maximaler Empfindlichkeit des Galvanometers beträgt der Normalwert der Wellenhöhe 1—2 *mm*, in Vergiftungsfällen bis zu 1 *cm*.

Bestimmung. a) In Erythrocyten. Man bereitet eine Reihe scharf gereinigter und getrockneter[1]), graduierter 5- oder 10 *ccm*-Zentrifugengläser aus Jenaer Glas oder bömischem Hartglas vor. Man entnimmt mittels einer gläsernen, genau graduierten, mit Platinnadel versehenen Spritze[2]) ohne Metallansatz, die 0,5 *ccm* (2) enthält, 2 *ccm* Venenblut und bringt es unter Nachspülen mit 2 *ccm* (2) in eines der Zentrifugengläser. Man zentrifugiert bei 2000 Umdr./min, saugt das Plasma durch eine feine Capillare mit der Pumpe in eines der übrigen Zentrifugengläser, bestimmt das Volumen dieses Plasmas, setzt aus einer Bürette 5 *ccm* (1) zu und mischt mit einem Glasstäbchen bis zur vollständigen Hämolyse. Aus einer zweiten Bürette werden 0,3 *ccm* (3) langsam und tropfenweise unter ständigem Umrühren zugesetzt. Nun liest man das Volumen der Lösung ab, gießt sie in das Titriergefäß und polarographiert nach 1stündigem langsamen Durchleiten des Wasserstoffs durch die Flüssigkeit. Die Welle tritt fast konstant bei 400 mV auf; ihr oberer Teil soll fast waagerecht sein. Aus der Eichtabelle ergibt sich die entsprechende Bleikonzentration. Die Bestimmung wird am besten an frischem Material ausgeführt; sie ist aber auch nach 24 Stdn. noch verläßlich, wenn die Erythrocyten bis dahin mit dem Citratplasma (nicht mit der Säure!) beisammenbleiben. Als Höchstgrenze der normalen Bleimenge in den Erythrocyten werden 50 γ Pb in 100 *ccm* Blut angesehen, als untere Grenze der sicheren Bleivergiftung 60 γ-% Pb. b) Blutserum eignet sich nach den Versuchen des Verfassers für die Bleibestimmung nicht. c) Im Blutplasma. Von 6 *ccm* Blut ausgehend arbeitet man bis zur Gewinnung des Zentrifugates wie bei a). Für die Untersuchung genügen 3 *ccm* Citratplasma, denen 1 Tropfen (3) zugesetzt wird. Weiter wird wie bei a) verfahren. Die Welle tritt bei 500—600 mV auf. Die normalen Bleiwerte im Plasma unterscheiden sich kaum von denen in den Erythrocyten (Höchstwert etwa 50 γ-%). Da das Polarogramm manchmal Unregelmäßigkeiten zeigt, ist die Bleibestimmung im Plasma nur von Erfahreneren auszuführen. d) Im Gesamtblut. α) Körperchen und

[1]) Siehe im Original. — [2]) Sterilisierung und Reinigung siehe im Original.

Plasma werden gesondert analysiert und die Ergebnisse addiert. Der durchschnittliche Normalwert beträgt 61 γ-%; bei chronischer Bleivergiftung findet man immer über 100 γ-%. β) 2 *ccm* Blut werden, wie oben, mittels einer 0,5 *ccm* (2) enthaltenden Spritze entnommen und mit 5 *ccm* (1) und 0,3 *ccm* (3) versetzt. Man erhält niedrigere Werte als nach (α).

Bestimmung (a) dauert nicht länger als (c). Thallium und Zinn stören unter den Versuchsbedingungen nicht. Die Methode erfordert viel geringere Probemengen als fast alle anderen Bleibestimmungsmethoden im Blut und dauert $1^1/_2$ Stdn. statt 24 Stdn. bis mehrere Tage. Das Original enthält ferner methodisch-kritische Erörterungen.

C. A. Elvehjem, E. B. Hart und W. C. Sherman[1]) benutzen eine geringfügig modifizierte Methode von R. Hill[2]) zur Bestimmung des „verwertbaren Eisens" verschiedenen Ursprungs in biologischem Material. Die Probe wird direkt in ein 15 *ccm*-Zentrifugenglas gebracht und in 5 *ccm* Natriumacetat-Essigsäurepuffer vom p_H-Wert 5 suspendiert. Vom gereinigten Natriumhydrosulfit[2]) werden 0,25 *g* zugesetzt. Nach Zusatz einiger Krystalle α, α'-Dipyridyl wird die Suspension gründlich gemischt und bis zur vollen Farbentwicklung stehen gelassen. Dann versetzt man die Lösung mit 5 *ccm* 80%igem Alkohol, bei Verwendung von frischem Probematerial mit weniger Alkohol, je nach dem Wassergehalt der Probe, läßt über Nacht stehen, zentrifugiert und bestimmt die Menge des Nichthämatineisens durch Vergleich mit einer analog bereiteten Standardlösung. Zur Bestimmung des „verfügbaren Eisens" in anorganischen und organischen Eisensalzlösungen wird die Endlösung statt mit Alkohol mit der Pufferlösung auf 10 *ccm* aufgefüllt.

In einer zweiten Arbeit verwenden W. C. Sherman, C. A. Elvehjem und E. B. Hart[3]) bei tierischen Geweben an Stelle der Pufferlösung 2—50%ige Essigsäure, am besten solche von 10—20%, und vergleichen die nach dieser Methode erhaltenen Resultate mit denen eines von ihnen modifizierten Verfahrens nach W. D. Mc Farlane[4]); dieses ermöglicht folgende Bestimmung des anorganisch gebundenen Eisens in salzsaurem eiweißfreien Gewebeextrakt: Das feinzerriebene, frische biologische Material wird in ein 100 *ccm*-Becherglas eingewogen, 10 min mit 15 *ccm* 5 n-Salzsäure gekocht und die abgekühlte Lösung mit 20%iger Trichloressigsäure enteiweißt. Man filtriert, wäscht mit verdünnter Trichloressigsäure, kocht das Filtrat mit 0,25 *ccm* 30%igem Wasserstoffperoxyd und verdünnt auf 50 *ccm*. In aliquoten Teilen dieser Lösung wird das Eisen nach der Rhodanid-Amylalkohol-Extraktionsmethode bestimmt. Die nach jeder der beiden Methoden erhaltenen Resultate stimmen bei fast allen untersuchten Substanzen gut überein.

[1]) Journ. of Biol. Chem. **103**, 61 (1933). — [2]) Proc. Roy. Soc. of London, Ser. B. **107**, 205 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 383 (1934). Siehe F. Feigl und H. Hamburg, diese Ztschrft. **86**, 7 (1931). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **107**, 383 (1934). — [4]) Biochem. Journ. **26**, 1034 (1932).

Schließlich wenden G. O. Kohler, C. A. Elvehjem und E. B. Hart[1]) die Dipyridylmethode zur Bestimmung des „verfügbaren Eisens" zunächst a) auf pflanzliche Nahrungsmittel an, die reich an Chlorophyll oder anderen Pigmenten sind (wie Aprikosen, Rosinen usw.). Reagenzien: 1. 10%ige Essigsäure. 2. 0,2%ige Lösung von α, α'-Dipyridyl in 10%iger Essigsäure. 3. Hydrochinon, durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure gereinigt. 4. 7,5%ige Bleiacetatlösung. 5. Frisch bereiteter Standard mit 0,01 *mg* Fe/11 *ccm*. 6. 2,5%ige Trichloressigsäure. 7. 80%iger Alkohol. — Ausführung: Eine Probe, die etwa 0,01 *mg* „verfügbares Eisen" enthält, wird direkt in ein 15 *ccm*-Zentrifugenglas eingewogen, mit 5 *ccm* (1), 1 *ccm* (2) und etwa 0,25 *g* (3) versetzt und das dicht verschlossene Glas 24 Stdn. stehen gelassen[2]). Nun setzt man 5 *ccm* (4) zu, schüttelt um, läßt über Nacht stehen, zentrifugiert und vergleicht mit (5). Von frischen Geweben ist der Wassergehalt zu bestimmen und bei der Berechnung zu berücksichtigen. Bei sehr voluminösem Material erhält man bessere Ergebnisse, wenn man mit doppelten Reagenzienmengen und in 50 *ccm*-Zentrifugengläsern arbeitet. Getrocknete Proben geben gewöhnlich eine bräunliche Färbung, die sich durch das Bleiacetat nicht völlig beseitigen läßt. b) Ausführung für frische Tiergewebe: Die im Mörser verriebene, womöglich frische Probe[3]) wird in ein 15 *ccm*-Zentrifugenglas eingewogen, mit 5 *ccm* (6), 0,25 *ccm* (3) und 1 *ccm* (2) versetzt. Das Glas wird dicht verschlossen und gründlich geschüttelt; nach Stehen über Nacht werden 5 *ccm* (7) zugesetzt. Man schüttelt wieder, läßt über Nacht stehen, zentrifugiert und vergleicht die Färbung des Überstehenden mit der von (5). Auch in diesem Fall ist der Wassergehalt der Probe zu bestimmen. Bei der Analyse von Geweben mit unbekanntem Pufferungsvermögen empfiehlt es sich, den p_H-Wert zu bestimmen, um ihn vor dem Farbvergleich auf 2,5—5 zu bringen.

Zur Bestimmung von Ferrieisenspuren, z. B. im Blutserum haben J. Dubnoff und P. L. Kirk[4]) eine elektrometrische Differenztitrationsmethode mit Titanochlorid[5]) ausgearbeitet, mit deren Hilfe etwa 2—5 γ EisenIII in 2—5 *ccm* Serum auf einige Zehntelprozente genau bestimmt werden können. Reagenzien für die elektrometrische Titration. Diese müssen mit Ausnahme von (1) und (2) absolut eisenfrei sein: 1. Stammlösungen von Ferrisalzen, genau 0,001 n: Man löst entweder eine gewogene Probe reinen Eisendrahtes in eisenfreier Salzsäure oder man oxydiert eine gewogene Probe gereinigten Mohrschen Salzes und entfernt den Überschuß des Oxydationsmittels. 2. Verdünnte EisenIII-Stammlösung [zur Titerstellung von (3)]: Täglich wird ein

[1]) Journ. of Biol. Chem. **113**, 49 (1936). — [2]) Bei manchen Materialien tritt die maximale Farbentwicklung erst nach 4—5 Tagen ein. — [3]) Sollte eine Trocknung nicht zu umgehen sein, so hat sie vorsichtig zu erfolgen. — [4]) Mikrochemie **19**, 194 (1936). — [5]) C. V. Smythe und C. L. A. Schmidt, Journ. of Biol. Chem. **88**, 241 (1930). W. D. Mc Farlane, Biochem. Journ. **26**, 1034 (1932). W. Roman (Methodische Mitteilungen XIII von L. Pincussen), Biochem. Ztschrft. **231**, 54 (1931); vergl. diese Ztschrft. **87**, 318 (1932).

Anteil von (1) mit eisenfreier 0,5%iger Salzsäure auf genau 0,00002 n verdünnt. 3. Titanochloridlösung: Man saugt in eine evakuierte Standflasche die erforderliche Menge gekochter, eisenfreier, 0,5%iger Salzsäure, danach soviel 20%ige Titanochloridlösung, daß sich eine etwa 0,002 n-Lösung ergibt. Diese Lösung bleibt einige Tage konstant, wenn sie vor Luftsauerstoff peinlichst geschützt wird. 4. 10%ige Lösung von reinem Kaliumrhodanid. 5. 10%ige Lösung von destillierter Trichloressigsäure: Die Apparatur (Abb. 9) besteht I. aus einem Gefäß für elektrometrische Differenztitration, das an ein Galvanometer (Empfindlichkeit: 25 Mikrovolt/*mm*) mittels eines Stöpsels und eines Schieberwiderstandes angeschlossen ist, II. aus einer geringfügig modifizierten Capillarbürette B nach K. Linderstrøm-Lang und H. Holter[1]) und III. aus einer Zuleitung, die mittels eines mit reduziertem Kupfer gefüllten und elektrisch auf 700—750° erhitzten Quarzrohrs mit einer Stickstoffbombe verbunden ist. Der Inhalt von I und II und der Standflasche (siehe unten) bleibt dadurch ständig mit sauerstoffreiem Stickstoff gefüllt. Gefäß I besteht aus der Reaktionskammer A, in die die Spitze der Capillarbürette B sowie eine nicht mattierte Platinelektrode C hineinragt. D ist eine Kammer, die eine zweite Elektrode C enthält und mit A durch eine waagerechte Capillare a verbunden ist. Eine zweite Capillare führt zu einer aufwärts gerichteten Rohrgabelung, von der der kürzere Ast die Verbindung mit A herstellt, während der längere Ast in einen der beiden Schliffe der mit Hahn versehenen Stickstoffzuleitung einer modifizierten Gashebepumpe nach D. A. Mac Innes und M. Dole[2]) paßt. Ein dritter, gleichfalls mit einem Hahn versehener Ast der Pumpenzuleitung ist auf das Ende des in den Boden von D mündenden Rohres e aufgeschliffen. Die Strömung der Flüssigkeit durch c wird mit dem eingeschliffenen Zapfen d geregelt. Wird d gehoben, so mischt der in c eintretende Stickstoff den Inhalt von A und D. Wird d eingesetzt, so rührt der eintretende Stickstoff nur den Inhalt von A. Weiterer durch e eintretender Stickstoff rührt den Inhalt von D. Die zur Befestigung des Bürettenrohrs und des Stieles von d dienenden Gummiansätze enthalten feine Schlitze. Die Apparatur I faßt etwas mehr als 5 *ccm*. Die Capillarbürette B besteht aus einer in 0,265 *cmm* geteilten, senkrechten,

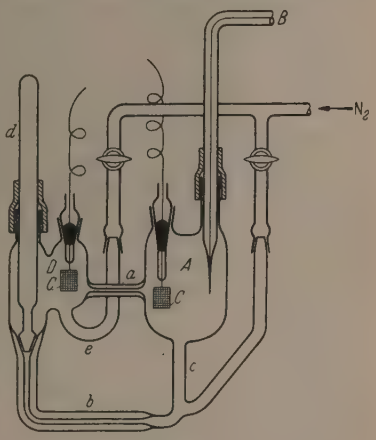


Abb. 9.

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **201**, 9 (1931); vergl. diese Ztschrft. **99**, 311 (1934). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 1119 (1929); vergl. diese Ztschrft. **90**, 437 (1932).

kalibrierten Glascapillare, deren oberes, zweimal rechtwinklig gebogenes Ende in die Probeflüssigkeit taucht. Die Bürette ist mit reinem Quecksilber gefüllt, das durch einen Stahlstempel nach P. L. Kirk[1]) vorgetrieben wird. Unter der Nullmarke der Bürette ist das Ende eines mit Hahn versehenen Capillarhebers angeschmolzen, der zu einer höher stehenden Standflasche führt.

Ausführung. Eine Probe von höchstens 5 *ccm* wird in das abgenommene A gebracht und angesäuert, aber nicht stärker als n-salzsauer. Wenn nötig, wird das Volumen mit destilliertem Wasser oder verdünnter Säure auf etwa 5 *ccm* ergänzt. Dann wird das Quecksilber in der Bürette bis unter die Einmündung des Capillarhebers gesenkt, der Hahn geöffnet, nach Reinigung der Bürettenspitze geschlossen und das Quecksilber auf die Nullmarke eingestellt. Man befestigt A an der Bürette und verbindet I mit III. Nun läßt man den Stickstoff in mäßigem Strom durch beide Kammern von A streichen und hebt d. Nach $^1/_2$ Stde.[2]) wird d gesenkt und (3) zugesetzt, bis der Galvanometerausschlag rasch zuzunehmen beginnt. Dann hebt man d wieder, setzt bei erneut geschlossenem d Mengen von (3), die je einem großen Teilstrich [2,65 *cmm*[3])] entsprechen, zu, wobei jedesmal nach Ablesung des Galvanometers gemischt wird. Galvanometerausschläge und entsprechende Bürettenstände werden in ein Koordinatensystem eingetragen. Man muß darauf achten, den Endpunkt nicht zu überschreiten, bevor die kleinen Zusätze von (3) beginnen. Wenn der Galvanometerausschlag, der einem einzelnen Zusatz entspricht, nach Erreichung seines Maximums abfällt, so zeigt das entweder, daß d undicht sitzt oder daß der Stickstoff nicht sauerstoffrei ist[4]). Zur Bestimmung des Endpunktes wird die Anzahl der Zusätze von (3) gegen die Galvanometerausschläge in ein Koordinatensystem eingetragen. So erhält man eine scharfe Spitze im Bereiche des Endpunktes. Durch Abziehen der Hälfte eines Zusatzes von der Bürettenablesung an diesem Maximum erhält man unter den geschilderten Versuchsbedingungen[5]) den richtigen Endpunkt.

Der von W. M. Thornton jun. und J. F. Sadusk jun.[6]) beobachtete Titerabfall auf Zusatz von Kaliumrhodanid ist bei den verwendeten geringen Eisenkonzentrationen so bedeutend, daß (4) nur bei der Bestimmung des Eisens im Blutserumfiltrat verwendet wird[7]). Bei der Titration von Trichloressigsäure-Filtraten (2 oder 4 *ccm*), die aus 1 Teil Rinderserum und 2 Teilen (5) bereitet worden sind, wird jede Probe mit 2 *ccm* (4) versetzt, genau $^1/_2$ Stde. mit Stickstoff durchströmt und sofort danach titriert. (3) wird mit ebenso behandelten Eisenstandardlösungen gestellt. Die gefundenen Werte sind befriedigend, aber etwas

[1]) Mikrochemie **14**, 1 (1933/34); vergl. diese Ztschrft. **99**, 311 (1934). — [2]) Das Galvanometer soll keinen oder nur einen geringen Ausschlag zeigen. — [3]) 10 kleinen Teilstrichen. — [4]) In letzterem Fall kann überhaupt kein richtiger Endpunkt erreicht werden. — [5]) Theoretische Grundlagen im Original. — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 240 (1932). — [7]) Hier ist Rhodanid wegen Anwesenheit der Trichloressigsäure unbedingt nötig.

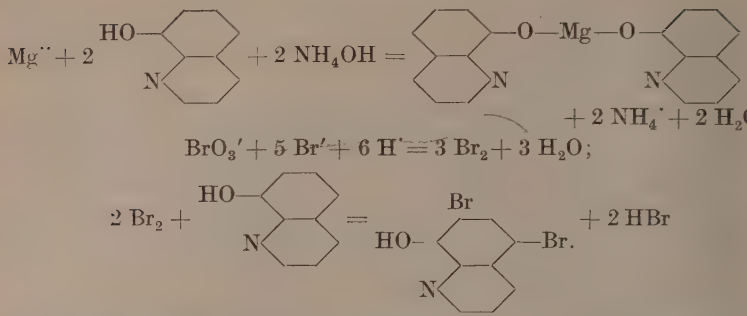
höher als die von G. Barkan[1]) und anderen Verfassern gefundenen. Dubnoff und Kirk zeigen, daß die colorimetrische Rhodanidmethode mit Verlusten verbunden ist.

Bei der magnetischen Mikrobestimmung des Eisens im Blut von C. Courty[2]) gewinnt man einen magnetischen Veraschungsrückstand, der auf der magnetischen Waage von P. Curie und C. Chéneveau[3]) gewogen wird. Apparate: 1. Magnetische Waage nach Curie und Chéneveau, z. B. mit einem Feld von 330 Gauß und Platintorsionsfaden von 0,1 *mm* ∅. 2. Glas- oder Quarzgefäß in Form eines Rohres mit Auftreibung, ähnlich einem Pyknometerkölbchen. Die Auftreibung füllt den Raum zwischen den Magnetpolen aus[4]). 3. Elektrischer Ofen. — Ausführung: Man mißt mit der magnetischen Waage den Ausschlag, der durch das leere Kölbchen erzeugt wird (Δ'' *mm*), und bringt mit kalibrierter Pipette 1 Tropfen Blut in das Gefäß, läßt das Blut im siedenden Wasserbad gerinnen, trocknet bei 150°, verascht 12 min bei 620—630° im elektrischen Ofen, in dem das Gefäß waagerecht liegt, und bestimmt schließlich den Ausschlag der Waage (Δ *mm*). Ist p die Masse eines Tropfens in Gramm, die sich aus einer Eichung der Pipette mit dem verwendeten Blut ergibt, und a der Ausschlag in *mm*/γ Fe, der mit der angewendeten Apparatur erreicht wird, so ergibt sich aus p, a, Δ'' und Δ ein Wert von $m = \frac{\Delta - \Delta''}{p\,a}$ in *mg* Fe/*kg* frischen Blutes. a wird durch Vergleich mit einer Permanganattitration nach G. Bertrand und P. Thomas[5]) ermittelt, für die das eingewogene Blut mit 5 *ccm* 30%iger Magnesiumnitratlösung versetzt wird[6]). Es empfiehlt sich, der sauren Probelösung vor Beginn der Titration ein wenig reines Natriumbicarbonat zuzusetzen, damit die entstehende Kohlendioxyddecke über der Flüssigkeit eine Oxydation des Ferrosalzes an der Luft verhindert. Der absolute Höchstfehler bei der Bestimmung von $\Delta - \Delta''$ im Quarzrohr beträgt 2 *mm* entsprechend einem relativen Fehler von 2% und einer Bestimmungsgrenze von 0,33 γ. Die Bestimmung dauert etwa 30 min.

In ihrer Magnesiumbestimmung im Blut mit 8-Oxychinolin ersetzen D. M. Greenberg und Myrtle A. Mackey[7]) die colorimetrische Endbestimmung[8]) durch eine Bromierungsmethode mit folgendem Reaktionsverlauf:

---

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **171**, 179, 194 (1927); **216**, 1 (1933); **221**, 241 (1933); Klin. Wochenschrft. **11**, 598, 1050 (1932). — [2]) Compt. rend. **201**, 362 (1935). — [3]) Beschrieben von C. Chéneveau, Phil. Mag. (6) **20**, 357 (1910); siehe C. Chéneveau, Compt. rend. **150**, 1046, 1317 (1910). G. Urbain, Compt. rend. **150**, 913 (1910). — [4]) C. Courty und C. Chéneveau, Compt. rend. **194**, 75, 2197 (1932). — [5]) Guide pour les manipulations de chimie biologique, S. 32 (1929). — [6]) Ähnlich P. Fleury und J. Marque, Bull. de la soc. de chim. biol. **11**, 1123 (1929). — [7]) Journ. of Biol. Chem. **96**, 419 (1932). — [8]) S. Yoshimatsu, Tôhoku Journ. exp. Med. **14**, 29 (1929); vergl. diese Ztschrft. **87**, 47 (1932). F. Eichholtz und R. Berg, Biochem. Ztschrft. **225**, 352 (1930); vergl. diese Ztschrft. **87**, 47 (1932). Siehe auch C. Bomskov, Ztschrft. f. physiol. Chem. **202**, 32 (1931).



Der Bromatüberschuß wird jodometrisch bestimmt. — Reagenzien: Entweder 1. 10%ige Natriumwolframatlösung, 2. 0,67 n-Schwefelsäure[1]) oder 3. 10%ige Trichloressigsäure[2]). 4. 4,5%ige neutrale Natrium- oder Kaliumoxalatlösung. 5. 1%ige Oxinlösung in 95%igem Alkohol (wenigstens alle 2 Wochen frisch zu bereiten). 6. 1%ige Ammoniumchloridlösung. 7. Konz. Ammoniak. 8. Waschflüssigkeit = 2 *ccm* (7) in 98 *ccm* Wasser. 9. 95%iger Alkohol. 10. Konz. Salzsäure. 11. 50%ige Bromkaliumlösung. 12. Genau gestellte 0,01 m-Kaliumbromatlösung. 13. 20%ige Jodkaliumlösung. 14. 1%ige Stärkelösung. 15. Etwa 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung. Zur Filtration dient eine Batterie von Mikrofiltern mit 5 *cm* langen Ablaufrohren nach P. L. Kirk und C. L. A. Schmidt[3]), die in 250 *ccm*-Pyrexsaugkolben passen.

Ausführung: A. Im Oxalat-Vollblut oder -Plasma. Man setzt dem abgenommenen Blut etwa 0,4 *ccm* (4) zu. Für eine Einzelbestimmung pipettiert man 3 *ccm* des Blutes oder Plasmas in ein 15 *ccm*-Zentrifugenglas, setzt 6 *ccm* Wasser, dann 3 *ccm* (1) und, sehr langsam und unter Schütteln, 3 *ccm* (2), [bezw. 6 *ccm* (3)] zu. Bei Vollblut wird die Probe durchgeschüttelt und nach Zusatz des destillierten Wassers stehen gelassen, bis Hämolyse eingetreten ist. Es empfiehlt sich, schwer hämolysierende Proben mit 1 Tropfen (7) zu versetzen. Nach wenigstens 5 min langem Stehen wird zentrifugiert, dann werden 10 *ccm* des Überstehenden (entsprechend 2 *ccm* des ursprünglichen Blutes oder Plasmas) in ein zweites 15 *ccm*-Zentrifugenglas abpipettiert und mit 1 *ccm* (6), 6 Tropfen (7) und 1 *ccm* (5) versetzt. Bei Trichloressigsäure-Filtraten ist (7) tropfenweise so lange zuzusetzen, bis die Farbe von Grün in Gelb umschlägt. Nach Mischen wird das Glas auf 20—30 min in ein Wasserbad von 70—80° gestellt, die noch heiße Lösung langsam durch das Mikrofilter gesaugt, mit 8 *ccm* heißer Lösung (8), 8 *ccm* (9) und wieder mit 8 *ccm* heißer Lösung (8) gewaschen. Man setzt das trockengesaugte

[1]) Zur modifizierten Enteiweißung nach O. Folin und H. Wu, Journ. of Biol. Chem. **38**, 81 (1919); vergl. diese Ztschrft. **63**, 318 (1923). — [2]) Zur Trichloressigsäure-Enteiweißung von D. D. van Slyke und J. Sendroy, jun., Journ. of Biol. Chem. **84**, 217 (1929); vergl. diese Ztschrft. **104**, 366 (1936). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **83**, 311 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 256 (1930).

Filter auf einen reinen Saugkolben, läßt 8 *ccm* heiße konz. Salzsäure langsam durchfließen und wäscht mit Wasser nach. Man versetzt den Kolbeninhalt mit 1 *ccm* (11), dann langsam aus genau kalibrierter Pipette mit 5 *ccm* (12), schüttelt 1 min gelinde, setzt 1 *ccm* (13) zu, schüttelt wieder und spült die Kolbenwände mit Wasser ab, bis das Gesamtvolumen der Flüssigkeit etwa 50 *ccm* beträgt. Von einer ungefähr 0,02 n-Thiosulfatlösung, die man sich durch Verdünnen von 100 *ccm* (15) hergestellt hat, setzt man zuerst 10 *ccm* aus einer kalibrierten Pipette zu, den Rest bis zum Endpunkt aus einer Mikrobürette mit 0,02 *ccm*-Teilung. Vor dem Endpunkt fügt man 20 Tropfen (14) hinzu. Die Stärke der Thiosulfatlösung wird für jede Analysenserie wie folgt bestimmt: Man gibt in einen Erlenmeyerkolben (200—300 *ccm*) 8 *ccm* (10), dann 8 *ccm* Wasser und 1 *ccm* (11), mischt, fügt genau 5 *ccm* (12) hinzu und verfährt weiter genau so wie oben, vom gleichen Stadium angefangen. — Berechnung: *ccm* $(15)_{\text{Blindwert}}$ — *ccm* $(15)_{\text{Leerwert}}$ = Verbrauch an *ccm* Thiosulfatlösung (= 15) bei der Bromierung.

B. Im Serum. a) Ohne vorhergehende Calciumbestimmung: Man enteiweißt nach O. Folin und H. Wu wie unter (A), nur setzt man 5 statt 6 *ccm* Wasser zu, versetzt nach 5 min mit 1 *ccm* (4), läßt 2 Stdn. stehen, zentrifugiert, entnimmt 10 *ccm* des Überstehenden für die Analyse und verfährt weiter wie beim Plasma. b) Nach vorangehender Calciumbestimmung werden 10 *ccm* des Trichloressigsäure-Filtrates (siehe unter A) in ein Probierglas pipettiert und mit je 1 *ccm* verdünnter Ammoniak-[1]) und gesättigter Ammoniumoxalatlösung versetzt. Nach wenigstens 2stündigem Stehen wird die Fällung durch ein Mikrofilter[2]) filtriert und zur Calciumbestimmung verwendet. Das Filtrat wird in einem Probierglas aufgefangen, das im Saugkolben steht. 10 *ccm* des Filtrats, die $1^2/_3$ *ccm* Serum entsprechen, werden in ein Probierglas pipettiert. Zur Analyse setzt man (6), (7) und (5) zu. Die weitere Magnesiumbestimmung wird so ausgeführt, wie es für das Trichloressigsäure-Filtrat des Oxalatplasmas beschrieben ist. — Berechnung: Bei Verwendung eines aliquoten Teils von 2 *ccm* des Vollblutes, Plasmas oder Serums ist das Magnesium in

$$mg\text{-}\% = \left(5 - 5 \times \frac{ccm\ Na_2S_2O_3\text{-Lösung}_{\text{Probe}}}{ccm\ Na_2S_2O_3\text{-Lösung}_{\text{Blindwert}}}\right) \times 9{,}12.$$

Nach vorhergehender Calciumbestimmung verwendet man für Serumfiltrate den Faktor 10,95. Zu Vollblut, Plasma und Serum zugesetztes Magnesium wird vollständig wiedergefunden.

Die soeben beschriebene Methode wird von D. M. Greenberg, C. Anderson und Elma W. Tufts[3]) auf die Magnesiumbestimmung in Gewebe und Harn angewendet. Die Titration wird in einem geschlossenen Kolben, die Veraschung gewöhnlich auf trockenem Wege

[1]) Man titriert 2 *ccm* (3) mit einer Probe von Ammoniak (1:1) und verdünnt die Hauptmenge des Ammoniaks so weit, daß 1 *ccm* davon die für die Titration erforderliche Stärke erhält. — [2]) Kirk und Schmidt, a. a. O. — [3]) Journ. of Biol. Chem. **111**, 561 (1935).

ausgeführt. Das Eisen wird aus dem Aufschluß nach F. Alten. H. Weiland und B. Kurmies[1]) durch Oxin ausgefällt. Sollte eine Spur des Eisenoxins mit dem Magnesium mitgerissen worden sein[2]), so kann sie durch Waschen der Fällung mit Chloroform[3]) entfernt werden.

Ausführung: a) Für Gewebe. Das frisch herauspräparierte Gewebe wird sofort in einem tarierten Wägegefäß gewogen, nach Übertragen in einen Quarztiegel im Trockenschrank bei etwa 100° getrocknet und bei rund 500° im elektrischen Muffelofen verascht. Der Bestimmungsbereich für Magnesium ist 0,02—0,2 *mg* in höchstens 10 *ccm*. Bei magnesiumreichen Proben wird die Asche in n-Salzsäure gelöst und die Lösung in einem Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil wird in einen 25 *ccm*-Meßkolben gebracht und gewöhnlich mit 2 *ccm* 4,5%iger Kaliumoxalatlösung versetzt. Dann fügt man je einige Tropfen Eisessig und Bromkresolgrün (oder eines anderen geeigneten Indikators) hinzu, stellt den p_H-Wert mit 10%iger Natronlauge auf etwa 5,5 ein, setzt 2,5 *ccm* Oxinlösung zu und füllt auf. Sollte nur eine Dunkelfärbung, nicht gerade eine Fällung auftreten, so setzt man 2—3 Tropfen 1%ige Ferrichloridlösung zu. Nach wenigstens 2stündigem Stehenlassen filtriert man durch aschefreies Papier und verwendet einen aliquoten Teil des Filtrates, entsprechend 0,05—0,1 *mg* Magnesium, zur Analyse. Man geht von hier an so vor, wie es im vorstehenden Referat für Blut angegeben ist, aber mit den unten erwähnten Modifikationen. Enthält die Probe nur wenig Magnesium, so wird die Asche in n-Salzsäure gelöst und direkt in einen 10 *ccm*-Meßkolben gebracht unter Verwendung von insgesamt 6 *ccm* Säure und Wasser. Die Fällung des Calciums und des Eisens wird mit einer proportional berechneten Reagensmenge ebenso ausgeführt wie in dem größeren Meßkolben.

b) Für Harn. Von eiweißfreiem Harn pipettiert man 10 *ccm* in einen 50 *ccm*-Meßkolben und stellt den p_H-Wert wie unter (a) ein. Bei alkalischem Harn verwendet man zur endgültigen Einstellung Essigsäure statt Lauge. Dann setzt man 5 *ccm* 4,5%ige Kaliumoxalatlösung und Wasser bis zur Marke zu. Enthält der Harn Eiweiß, so versetzt man die 10 *ccm*-Probe zuerst mit 20 *ccm* 10%iger Trichloressigsäure-Lösung und behandelt das Enteiweißungsfiltrat nach Vorschrift (a). Nach 2stündigem Stehenlassen filtriert man und geht weiter wie für Blut vor. Das angegebene Probevolumen gilt für normalen Harn. Vermutet man aber einen hohen Magnesiumgehalt, so geht man von einer kleineren Probe aus.

Der Niederschlag wird wie bei Greenberg und Mackey gewaschen. Die Fällung wird in starker Salzsäure gelöst und die Lösung mit Wasser in einen 250 *ccm*-Saugkolben gespült, so wie er in der vorstehenden Arbeit verwendet wird. Man pipettiert 1 *ccm* 50%ige Kaliumbromidlösung hinzu, setzt den gut sitzenden, paraffinierten Stopfen mit darin befestigtem Trichter ein, so daß die Mündung seines 15 *ccm* langen Rohres

[1]) Angew. Chem. **46**, 697 (1933); vergl. diese Ztschrft. **104**, 443 (1936). — [2]) In diesem Fall ist der Niederschlag schwarz gefärbt. — [3]) M. Arnoux, Compt. rend. de la soc. de biologie **116**, 436 (1934).

unter den Flüssigkeitsspiegel taucht, und schiebt mit einem Glasstäbchen einen mit 20%iger Jodkaliumlösung getränkten Glaswollbausch in das Ansatzrohr des Kolbens ein. Dann setzt man aus einer genau kalibrierten Pipette 5 *ccm* gestellte 0,005 m-Kaliumbromatlösung durch den Trichter zu, spült mit destilliertem Wasser nach, schüttelt den Kolben gelinde bis zur vollständigen Mischung und läßt etwa 10 min stehen. Dann gibt man 1 *ccm* 20%ige Jodkaliumlösung durch den Trichter hinzu, spült mit wenig Wasser nach, mischt, läßt 20 min stehen, entfernt den Trichter, spült ihn mit Wasser ab, schiebt den Bausch mit einem Glasstäbchen in den Kolben, spritzt Wasser nach und titriert das gebildete Jod nach Greenberg und Mackey.

Bei der Mikrobestimmung von Alkalien im Gewebe nach K. Linderstrøm-Lang[1]) wird das Gewebe mit einer Mischung von Bariumhydroxyd und -chlorid verascht, die Asche mit Wasser ausgezogen und der Auszug mit Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Die von der entstandenen Fällung abgetrennte Lösung wird zur Trockne eingedampft; die nach Erhitzen des Rückstandes zurückgebliebenen Chloride des Natriums und Kaliums werden nach K. Linderstrøm-Lang, A. H. Palmer und H. Holter[2]) elektrometrisch bestimmt. — Geräte. 1. Handpipetten[3]) (100, 70—80 und 15 *cmm*), im wesentlichen nach M. Levy unter „Pflanzenphysiologische Mikrochemie“[3]), aber mit viel feineren Spitzen. Von diesen Pipetten dient nur die mittlere für Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung; auch in diesem Fall ist Durchspülen mit Wasser überflüssig. 2. Reagensröhrchen aus klarem Quarz[4]) (lichte Weite 3,8 *mm*, ∅ 6 *mm* (außen), Länge 20 *mm*). Man soll sie nicht länger als unbedingt nötig mit den Fingern angreifen, ihren Rand aber gar nicht. — Reagenzien: 1. Veraschungsreagens: 1,2 *g* $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und 3,2 *g* $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$, in Wasser gelöst und auf 100 *ccm* aufgefüllt. 2. Fällungsreagens: 5,7 *g* Ammoniumcarbonat, in 100 *ccm* 1,5 n-Ammoniak gelöst. 3. Titrationsmedium: 1,20 *g* Natriumnitrat und 0,40 *g* krystallisiertes Dinatriumphosphat, in 100 *ccm* 0,1 n-Salpetersäure gelöst. 4. Genau 0,02 n-Lösung von Silbernitrat in 100 *ccm* (3).

Ausführung: Gewebeproben, die 10^{-5} bis $4 \cdot 10^{-4}$ Milliäquivalente der Alkalien enthalten, werden in die Reagensröhrchen eingetragen. Wenn nötig, bringt man vorher Wassertröpfchen (etwa 8 *cmm*) auf den Boden der Röhrchen. Dann setzt man 10 *cmm* (1) aus einer Capillare mit ziemlich weiter Öffnung zu, bringt die Röhrchen in ein Metallgestell, verdampft das Wasser bei 106° und erhitzt die vollkommen trockenen Röhrchen 30 min in senkrechten Bohrungen eines elektrisch geheizten

[1]) Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **21**, Nr. 7 (1936). Siehe W. W. Scott, Standard methods of chemical analysis, S. 355 (1917). — [2]) Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **21**, Nr. 1 (1935); Ztschrft. f. physiol. Chem. **231**, 226 (1935). Nachstehend, S. 146 referiert. — [3]) Siehe M. Levy, vergl. diese Ztschrft. **112**, 70 (1938). K. Linderstrøm-Lang und H. Holter, Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **19**, Nr. 14, S. 1 (1933). — [4]) Ähnlich wie bei K. Linderstrøm-Lang und H. Holter, Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **19**, Nr. 4, 1 (1931); Ztschrft. f. physiol. Chem. **201**, 9 (1931); vergl. diese Ztschrft. **99**, 288, 311 (1934).

Kupferblocks. Nach der Veraschung setzt man mit geeichter Handpipette 100 *cmm* Wasser zu und rührt vorsichtig mit einem feinen Glasstab um. Dann verschließt man die Röhrchen mit Gummikappen[1]), stellt je 10—20 Röhrchen unter entsprechender Fixierung in große Zentrifugenhülsen, zentrifugiert 5 min bei 2000 Umdr./min und überträgt ein bekanntes Volumen des Überstehenden (70—80 *cmm*) mit einer entsprechend kalibrierten Handpipette[2]) in Röhrchen aus Jenaer Glas von gleichen Abmessungen wie die Quarzröhrchen. Man setzt je 15 *cmm* (2) mit einer Handpipette und je eine Rührkugel[1]) zu, bedeckt die Röhrchen und läßt sie wenigstens 2 Stdn. unter häufigem magnetischen Rühren stehen. Nach Entfernung der Rührkugeln[3]) wird neuerlich zentrifugiert; man entnimmt aliquote Teile (70—80 *cmm*) mit der Handpipette[2]), überträgt sie in Quarzröhrchen, dampft das Wasser bei 106° ab und verascht wie oben, aber nur 1 Stde. bei 360°. Nach Zusatz von je 50 *cmm* (3) sind die Röhrchen bereit zur elektrometrischen Titration mittels (4). Berechnungsbeispiel: Haben die drei Handpipetten ein Volumen von (a) 101,1, (b) 73,0 und (c) 15,2 *cmm*, so ist der ursprüngliche Alkaliengehalt = Titrationswert $\times \frac{101{,}1 \times 88{,}2}{73{,}0 \times 73{,}0}$ = Titrationswert $\times$ 1,675. Blindwerte: (4) ist gelegentlich mit Blindproben zu stellen, die bekannte Mengen an reinem Kaliumchlorid enthalten. Außerdem sind in jeder Bestimmungsreihe einige Wasserblindproben auszuführen. Der Blindwert darf nicht über 0,2 *cmm* (4) betragen. Bezüglich der Reinigung der Geräte wird auf das Original verwiesen. Magnesium und Eisen stören nicht. Die Resultate sind etwas zu niedrig, werden aber durch einen Faktor 1,04 befriedigend korrigiert. In Proben von weniger als 4×10^{-4} Milliäquivalenten läßt sich die Alkalisumme auf 10^{-6} Milliäquivalente genau bestimmen.

Die erwähnte elektrometrische Chloridtitration von K. Linderstrøm-Lang, A. H. Palmer und H. Holter[4]) ist ähnlich dem Verfahren von K. Schwarz[5]): Die Bürette samt Inhalt dient als die eine Hälfte der Zelle, die Titrierflüssigkeit als die andere. Die beiden Halbelemente werden durch Eintauchen der Pipettenspitze verbunden. A und A′ sind zwei Silberdrähte, die als Elektroden dienen. A ist mit Picein in einem Seitenrohr befestigt, das an den Unterteil der Bürette B angeschmolzen ist („Type B“ von K. Linderstrøm-Lang und H. Holter). Vor dem Einsetzen wird der Draht A mit etwas kalter verdünnter Salpetersäure gereinigt. Er ist dann von Titrationsflüssigkeit umgeben und bleibt monatelang intakt. A′ wird gelegentlich mit etwas Salpetersäure und nötigenfalls mit feinem Schmirgelleinen gereinigt. Zwischen

[1]) Ähnlich wie bei K. Linderstrøm-Lang und H. Holter, Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **19**, Nr. 4, 1 (1931); Ztschrft. f. physiol. Chem. **201**, 9 (1931); vergl. diese Ztschrft. **99**, 288, 311 (1934). — [2]) Vorsichtsmaßregeln bei der Entnahme siehe im Original. — [3]) Einzelheiten im Original. — [4]) Siehe auch K. Linderstrøm-Lang und H. Holter, a. a. O. — [5]) Mikrochemie **13**, 1 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 359 (1934). K. Schwarz und C. Schlösser, Mikrochemie **13**, 18 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 287 (1934).

den Titrationen wird A′ nur mit Filtrierpapier abgeputzt. A und A′ werden durch ein Potentiometer nach O. Wolff verbunden; es ist so eingestellt, daß das Galvanometer keinen Ausschlag mehr gibt, wenn die Potentialdifferenz zwischen A und A′ + 210 mVolt ist, entsprechend einer Silberkonzentration von $0{,}05 \times 10^{-4}$ in der Titrationszelle. Diese Konzentration entspricht einem Zusatz von 0,013 *cmm* 0,02 n-Silbernitratlösung[1]) zu den 50 *cmm* in der Titrationszelle. Der Rest der Titration wird durch aufeinanderfolgendes kurzes Eintauchen der Bürettenspitze in die Probeflüssigkeit bewerkstelligt. Das Galvanometer bleibt die ganze Zeit angeschlossen und sein Ausschlag wird bei jedem Eintauchen der Bürette beobachtet. Der Punkt, bei dem sich die Ausschlagsrichtung ändert (entsprechend 210 mVolt in der Zelle), ist auf etwa 0,02 *cmm* Silbernitratlösung bestimmbar, wenn der Überdruck in der Bürette gegen Ende sehr klein gehalten wird. Genauigkeit 5×10^{-10} bis 10×10^{-10} Mole Chlor. Bei dieser Chloridtitration wird in stärker saurem Medium gearbeitet (0,17 n-salpetersauer) als bei der Anwendung des Verfahrens auf die soeben beschriebene Alkalienbestimmung. Die der Titration vorangehende Veraschung unterscheidet sich von der bei der Alkalienbestimmung geschilderten im wesentlichen nur darin, daß keine Bariumchlorid-Bariumhydroxydmischung benutzt wird.

Die mikrovolumetrische Bestimmung des Kaliums im Blutserum und Liquor von P. Wenger, Ch. Cimerman und C. J. Rzymowska[2]) stellt eine Modifikation der Methode von A. T. Shohl und H. B. Bennett[3]) dar. Für die Veraschung nach einem modifizierten Verfahren von Ch. O. Guillaumin[4]) dient eine Mischung von 2 Raumteilen reiner Perchlorsäure (D 1,67) und 5 Raumteilen reiner konz. Salpetersäure. Man bringt zunächst 2 *ccm* Serum in ein Pyrexbecherglas (45 *mm* hoch, 25 *mm* lichte Weite), setzt 6 *ccm* Veraschungsgemisch zu (bei Liquor nur 3 *ccm*) und erwärmt das mit einem Uhrglas bedeckte Becherglas auf der Heizplatte auf 130—150°. Sobald sich die Flüssigkeit ganz geklärt hat und sehr ruhig kocht, nimmt man das Uhrglas fort und dampft vollständig ein. Sollte während der Veraschung Braun- bis Schwarzfärbung auftreten, so setzt man unverzüglich 1—2 *ccm* Veraschungsgemisch zu. Gegen Ende der Veraschung legt man das Uhrglas neuerlich auf und gibt, wenn nötig, weitere 0,5—1 *ccm* Säuregemisch hinzu. Aus dem rein weißen Rückstand wird die überschüssige Perchlorsäure durch andauerndes Erhitzen auf der Platte oder durch vorsichtiges Kreisen des Gläschens über freier Flamme entfernt. Zur Bestimmung werden zwei Typen (A und B) von Glasfilterstäbchen (Schott & Gen., Jena) verwendet. Der Veraschungsrückstand wird mit 1—2 *ccm* Wasser und 3 Mikrotropfen 20%iger Natronlauge versetzt und auf der Heizplatte bei 100—110° zur Trockne verdampft. Nach Zusatz von 1—2 *ccm* Wasser und 4—5 Mikrotropfen

[1]) Dieser Zusatz liegt gerade an der Genauigkeitsgrenze der Bürette. — [2]) Mikrochemie **20**, 1 (1936); a. a. O. unter „Anorganische Mikrochemie. Gewichtsanalyse"; vergl. diese Ztschrft. **111**, 425 (1937 38). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **78**, 643 (1928). — [4]) Bull. Soc. de Chim. biol. **12**, 1269 (1930).

Perchlorsäure dampft man bei 130—150° unter vorsichtiger Entfernung der Perchlorsäure neuerlich ein, nimmt den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser auf, setzt 0,3 *ccm* einer 10%igen Platinchlorwasserstoffsäurelösung zu, verdampft bei höchstens 80° fast bis zur Trockne, filtriert mit Filterstäbchen (Type A) und wäscht 6—8mal mit je 0,5 *ccm* 95%igem Alkohol unter vorsichtigem Zerdrücken der Fällung mit dem Filterstäbchen aus. Man trocknet 15 min im Trockenschrank bei 110—120°, löst in 2 *ccm* Wasser, erwärmt bis zum beginnenden Kochen und fügt 1 *ccm* 2 n-Jodkaliumlösung hinzu. Nun erhitzt man weitere 4 min auf der Heizplatte (110—120°), titriert mit 0,01 n-Thiosulfatlösung bis zum Umschlag in Grünlichgelb, bläst den Flüssigkeitsrest aus dem Rohr des Filterstäbchens und titriert zu Ende. Der Titer der Thiosulfatlösung wird täglich nach F. Pregl[1]) oder mit 0,1 n-Kaliumjodatlösung gestellt. Die Bereitung des erforderlichen kohlensäurefreien Wassers ist im Original beschrieben. Die Berechnung erfolgt in folgender Weise: Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter 0,01 n-Thiosulfatlösung × F × 0,391 = *mg* K in 2 *ccm* Probelösung. Die Enteiweißung mit Trichloressigsäure eignet sich für die Methode nicht. Die verwendeten Reagenzien geben keine Blindwerte.

Zur Mikrobestimmung des Kaliums in biologischen Substanzen von Mlle. A. Cahen[2]) wird die Probe mit Salpetersäure-Perchlorsäuregemisch verascht. Im Aufschluß wird das Kalium in das Chloroplatinat übergeführt, dieses wird reduziert und das Chlorid nach Volhard bestimmt. Alle Operationen mit Ausnahme der Endtitration werden in einem Zentrifugenrohr ausgeführt. Die Gegenwart anderer Salze (Sulfate, Phosphate usw.) stört nicht. — Ausführung: Die etwa 1 *mg* Kalium enthaltende Probe wird in einem Pyrex-Mikro-Kjeldahlkölbchen auf dem Sandbad mit dem Säuregemisch gekocht, bis man eine weiße Asche erhält. Diese wird mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure aufgenommen und unter Nachwaschen in ein 40 *ccm*-Pyrexzentrifugenrohr[3]) übertragen, das am Oberende einen konischen Schliff trägt. Das Rohr wird höchstens halb voll. Nach Zusatz reiner 10%iger Platinchlorwasserstoffsäurelösung[4]) (z. B. 4 *ccm* für 1 *g* Eierklar) dampft man den Inhalt des Rohres im Wasserbad zur Trockne ein, verreibt den erkalteten Rückstand mit 25 *ccm* absolutem Alkohol, zentrifugiert nach 12 Stdn. bei 3000 Umdr./min 20 min lang, gießt das Überstehende ab und wiederholt die Waschung 3—4mal, bis die Flüssigkeit farblos ist. Sie wird am besten mit einer Saugpipette unter Verwendung einer Mariotteschen Flasche mit Hahn abgehebert. Man trocknet den Rückstand einige Minuten auf dem Wasserbad, dann setzt man in den Schliff einen eingeschliffenen Hohlstopfen mit Tropfkugel und Durchleitungsröhren (wie bei einer Waschflasche) ein und leitet mit Phosphorpentoxyd-Bimsstein getrockneten Wasserstoff durch. Nachdem die Luft vollständig

[1]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 179 (1930). — [2]) Bull. Soc. chim. de France (5) **3**, 604 (1936). — [3]) Skizze im Original. — [4]) Gereinigt über das Diäthylchloroplatinat. Dieses wird verglüht und das zurückbleibende Platin in Königswasser gelöst.

verdrängt worden ist, erhitzt man den mit einer doppelten Kupfernetzhülse geschützten Boden des Rohres 1,5—2 Stdn. lang, ohne Dunkelrotglut zu überschreiten. Nach Erkalten im Wasserstoffstrom setzt man einige Kubikzentimeter destilliertes Wasser zu, erwärmt schwach, versetzt mit 10 *ccm* 0,01 n-Silbernitratlösung[1]), zentrifugiert 10 min, filtriert durch Glaswolle in ein Standglas, spült 2—3mal nach und titriert den Silbernitratüberschuß mit 0,01 n-Kaliumrhodanidlösung in Gegenwart von Eisenalaun[1]). Der Fehler beträgt höchstens 2%. Das Verfahren wurde u. a. zur Bestimmung von Kalium in den beiden Hemisphären des Eies von Discoglossus pictus Ott. angewendet.

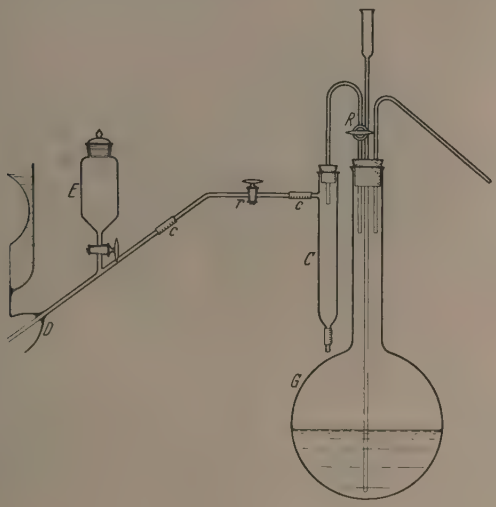


Abb. 10a.

M. Polonovski und P. Boulanger[2]) modifizieren Apparatur und Technik der Ammoniak-Mikrobestimmung in biologischen Flüssigkeiten. Der Apparat von I. K. Parnas und G. Heller[3]) bezw. von I. K. Parnas und A. Klisiecki[4]) wird in folgenden Punkten abgeändert (Abb. 10a, b): Der Dampfentwickler G ist ein 2 *l*-Pyrexrundkolben mit 3fach durchbohrtem Stopfen. In der ersten Bohrung steckt ein Heberrohr, dessen langer Schenkel in ein Wasservorratsgefäß S (1 *l*-Stehkolben) taucht. Durch die zweite Bohrung geht ein bis auf den Kolbengrund reichendes Einfülltrichterrohr, durch die dritte ein mit dem Dreiwegehahn R versehenes Pyrexrohr, das entweder durch ein Winkelrohr mit dem Destillierkolben D verbunden (Abb. 10b, S. 150) oder nach abwärts umgebogen und mit einem Stopfen in einer als Spritzwasser-

[1]) Aus einer in 0,02 *ccm* geteilten Bürette. — [2]) Bull. de la Soc. de Chim. biol. **17**, 944 (1935). — [3]) Biochem. Ztschrft. **152**, 1 (1925); vergl. diese Ztschrft. **69**, 368 (1926). — [4]) Biochem. Ztschrft. **173**, 224 (1926); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **101**, 240 (1935).

behälter dienenden Vorlage C befestigt ist (Abb. 10a, S. 149); deren Seitentubus ist durch ein Winkelrohr mit dem Hahn r an D angeschlossen. Der mit Schliffstopfen und Hahn versehene Einfülltrichter E ist an das Einleitungsrohr von D angeschmolzen. Der oberste, weite Teil des Tropfenfängers A ist stark verlängert und rechtwinklig umgebogen. A ist mit einem angeschmolzenen Warmwassermantel umgeben, so daß eine Kondensation von Tröpfchen in A, die Ammoniakspuren zurückhalten, vermieden wird. A wird von S her mit Heizwasser gespeist, das durch Dampf von G erhitzt wird und mittels einer Flasche I erneuert werden kann; in der einen Bohrung des Stopfens von I steckt der Glasansatz

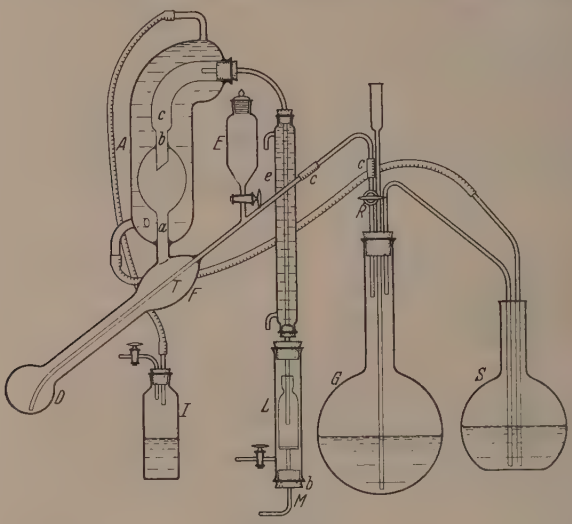


Abb. 10 b.

des Ableitungsschlauches von A, in der zweiten Bohrung ein zur Saugpumpe führendes Hahnrohr. Der Mantel L für die Vorlage ist etwas größer als im Apparat von Parnas und Mitarbeitern. Die Vorlage t[1]) ist ein mit Schliffstopfen verschließbares 20 *ccm*-Pyrexprobierglas, das an einer Verengung auf 16 *ccm* markiert ist. Bei ammoniakreichen Probeflüssigkeiten verwendet man ein Mantelgefäß L mit einem Ansatz in der Nähe des oberen Endes und schließt daran mittels eines gebogenen Glasrohres einen Mantel L ursprünglicher Bauart, der ein gewöhnliches Probierglas als zweite Vorlage enthält[2]). Während der Bestimmung stellt eine Saugpumpe am Ende der Apparatur ein Vakuum von 10—20 *mm* Quecksilber her.

Ausführung: 1. Blindversuch. Hahn R wird in Mittelstellung[2]) gebracht (alle Wege geschlossen) und das angesäuerte Wasser in G zum

[1]) Der Buchstabe t fehlt in der Abb. 10b, die Vorlage ist aber in dem Mantel L deutlich zu erkennen. — [2]) Skizze im Original.

Sieden erhitzt, bis die Luft vollkommen vertrieben ist und das Wasser in S wenigstens 60^0 erreicht hat. Man füllt A mittels der Saugpumpe mit warmem Wasser, läßt in D durch E 15—20 *ccm* gesättigte Natriumboratlösung und 5—6 *ccm* Paraffinöl einlaufen, schaltet L an samt hineingestelltem Gläschen t, das 0,5 *ccm* 2%ige Salzsäure enthält und mittels des Einstellstabes M so hoch geschoben wird, daß das Kühlerrohr 2—3 *mm* tief in die Säure eintaucht. Man schließt den Hahn von E und öffnet langsam den Hahn von L, dann allmählich R, bis die Temperatur in D 25—30^0 erreicht hat. Um auch im Sommer eine starke Wirkung des Silberkühlers zu erreichen, empfiehlt es sich, in die Kühlwasserzuleitung ein Schlangenrohr einzuschalten, das in einer Kältemischung liegt. Die Stellung der Kühlerspitze in t ist konstant zu erhalten. Sobald 12—14 *ccm* Wasser aufgefangen worden sind, senkt man t, bis die Kühlerspitze nicht mehr eintaucht und destilliert 20—30 Sek. weiter. Dann schließt man den Hahn von L, öffnet langsam den von E, entfernt den unteren Stopfen b von L, nimmt t heraus und versetzt seinen Inhalt mit 0,5 *ccm* Neßler-Lösung. Bei positivem Ausfall wird der Blindversuch wiederholt.

2. Destillation der Probe. Man bringt R in die mittlere Stellung, schließt (wenn vorhanden) Hahn r (Abb. 10 a, S. 149) und füllt die genau gemessene Probe (z. B. 5 *ccm* Blut) durch E ein. Dann öffnet man r und den Hahn von L. Vor der nun folgenden Blutanalyse muß man den Apparat wenigstens 2 min lang evakuieren. Nun läßt man den Dampf möglichst langsam ein, wobei D nie heißer werden darf als 30^0, und geht weiter wie beim Blindversuch vor, aber so langsam, daß in 8—10 min nur 12—13 *ccm* überdestillieren.

3. Bestimmung des Ammoniaks im Destillat. a) Colorimetrisch. α) Da die Verfasser davon abraten, die Neßler-Methode mit Endbestimmung im Duboscq-Colorimeter oder Pulfrichphotometer[1]) zur Bestimmung des Blutammoniaks zu verwenden, kann auch die Beschreibung der Modifikation entfallen, die Polonovski und Boulanger zum Zwecke eines exakteren Farbvergleiches angeben. (Einzelheiten im Original.) β) Die Bestimmung von D. D. van Slyke und Alma Hiller[2]) wird von Polonovski und Boulanger wie folgt abgeändert: Reagenzien: 1. Natriumphenolatlösung nach van Slyke und Hiller. Das verwendete Phenol wird aus Petroläther umkrystallisiert. Man benutzt redestilliertes ammoniakfreies Wasser. 2. Hypochloritlösung. Wie bei van Slyke und Hiller, nur werden 20 statt 50 *g* Kaliumcarbonat zugesetzt. Nach der orientierenden Titration verdünnt man die erhaltene Kaliumhypochloritlösung auf einen Gehalt von 1 *g* Cl/100 *ccm*. — Ausführung: Das Destillat wird mit je 1 *ccm* (1) und (2) versetzt, geschüttelt und auf 3 min ins Wasserbad gestellt. Dann kühlt man rasch unter dem Wasserstrahl ab, füllt mit redestilliertem Wasser auf 16 *ccm* auf und vergleicht im Colorimeter mit

[1]) I. K. Parnas, Biochem. Ztschrft. **274**, 158 (1934). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **102**, 499 (1933). Siehe M. Berthelot, Répertoire de chimie appliquée, S. 284 (1859). P. Thomas, Bull. soc. chim. de France (4) **11**, 796 (1912).

einer aus dem Ammoniakstandard ebenso bereiteten Vergleichslösung[1]). Für jede Bestimmungsreihe ist eine Skala von Vergleichsverdünnungen zu bereiten, aus der die Verdünnung gewählt wird, deren Ammoniakgehalt dem der Probe am nächsten liegt. Bei sehr geringen Ammoniakgehalten versetzt man die Flüssigkeit mit so viel gestellter Salzsäure, daß die Lösung schwach sauer wird (Umschlag nach Rosa); man extrahiert mit Chloroform, wäscht mit wenig Wasser und schüttelt den Farbstoff in verdünnte Lauge zurück, die nun blau wird. So kann man den Farbstoff, ausgehend von 16 *ccm*, in 1 *ccm* Endvolumen anreichern.

b) Titrimetrisch. Die Verfasser vereinigen die Methoden von E. Gottlieb[2]) und von H. F. Kuisel[3]). Reagenzien: 1. Indikator: Man verreibt 0,1 *g* Methylrot mit 7,4 *ccm* 0,05 n-Lauge, bringt das Gemisch in einen Pyrexkolben, erwärmt es auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Auflösung, leert die erkaltete Flüssigkeit in einen 500 *ccm*-Meßkolben um, setzt 25 *ccm* wäßrige 0,5%ige Methylenblaulösung zu und füllt auf. Die Lösung wird in paraffinierter Flasche aufbewahrt. 2. 0,07143 n-Kaliumbisulfatlösung: Man wägt 9,7263 *g* reines, vorher bei 300° geschmolzenes und pulverisiertes Kaliumbisulfat ein und löst es in redestilliertem Wasser zum Liter. 1 *ccm* entspricht 1 *mg* Ammoniakstickstoff. 3. 0,07143 n-Lauge: Man verdünnt 71,43 *ccm* Normallauge mit redestilliertem ausgekochten Wasser auf 1 *l* und bewahrt die Lösung in einem Kolben auf, der mit einem Natronkalkrohr versehen und an eine automatische Mikrobürette angeschlossen ist. — Ausführung: Man mißt in die Destillatröhrchen (t) mit einer Präzisionspipette je nach der erwarteten Ammoniakmenge 1 oder 2 *ccm* 20fach verdünnte Lösung (2) ein[4]). Man setzt t in L ein und destilliert wie gewöhnlich. Gegen Ende der Destillation ist t möglichst tief unter die Kühlerspitze zu senken. Man titriert aus einer 2 *ccm*-Mikrobürette mit 0,0035715 n-Lauge gegen eine Vergleichsprobe zurück, die aus (3) durch Verdünnen mit redestilliertem kohlensäurefreien Wasser bereitet wird. Berechnung: Wenn n = verbrauchte *ccm* Lauge; X = Ammoniakstickstoff in *mg*/*l*; V = Probemenge in *ccm* ist, dann ist $X = \frac{(2 - n) \times 0{,}05 \times 1000}{V}$. Das maßanalytische Verfahren ist den Methoden a, α und a, β vorzuziehen. Alle drei Arbeitsweisen ergeben bei Lösungen bekannten Ammoniakgehaltes fast gleiche Werte mit einer Genauigkeit von 0,1 *mg*/*l*. Arbeitet man aber mit Blut, so ergibt das Titrierverfahren fast immer niedrigere Werte als die beiden colorimetrischen Methoden. Bei Doppelbestimmungen wird immer die eine Analyse titrimetrisch, die andere colorimetrisch beendet.

Bei der Mikrobestimmung des Blut-Ammoniaks von E. J. Conway[5]) wird das Ammoniak im Gefäß[6]) von E. J. Conway und

---

[1]) Eichkurve im Original. — [2]) Biochem. Ztschrft. **194**, 151 (1928). — [3]) Helv. Chimica Acta **18**, 178 (1935); vergl. diese Ztschrft. **103**, 133 (1935). — [4]) 1 *ccm* = 0,05 *mg* Ammoniakstickstoff. — [5]) Biochem. Journ. **29**, 2755 (1935). — [6]) Von den Verfassern als „Einheit" (unit) bezeichnet.

A. Byrne[1]) freigemacht, absorbiert und mit der Bürette von E. J. Conway[2]) titriert. Eine Ammoniakmenge entsprechend 6 γ Ammoniakstickstoff/100 *ccm* gibt mit der Baritlauge noch einen deutlichen Endpunkt. Ammoniakmengen unter 1 γ lassen sich mit einem durchschnittlichen Fehler von 0,02 γ Ammoniakstickstoff bestimmen. — Reagenzien: 1. Das in bezug auf Salzsäure 0,0002 n Reagens wird aus einer vorrätig gehaltenen 0,01 n-Säure und der bei Conway und Byrne beschriebenen Indikatorlösung bereitet. 2 *ccm* der Stammlösung werden nebst 40 *ccm* reinem Alkohol in einen 200 *ccm*-Meßkolben gebracht. Nun setzt man destilliertes Wasser bis etwa 5 *ccm* unter der Marke zu, stellt durch Zutropfen von etwa 0,01 n-Baritlauge aus einer 1- oder 2 *ccm*-Pipette auf die Farbe des Endpunktes ein (keine Spur eines rötlichen Tones), gibt 2 *ccm* 0,01 n-Salzsäurestammlösung hinzu und füllt mit destilliertem Wasser[3]) zur Marke auf. 2. 0,0005 n-Baritlauge, aus 5 *ccm* 0,1 n-Baritlauge hergestellt. Wird der Bürettenbehälter sofort mit der verdünnten, durch Stehen über Nacht geklärten Lösung gefüllt, so bleibt diese lange unverändert. 3. Gesättigte Kaliumcarbonatlösung. Man bereitet eine große Menge Stammlösung in üblicher Weise, gießt 200 *ccm* davon in einen Pyrex-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen, versetzt mit einigen Glasperlen und kocht 20 min kräftig unter Ersatz größerer Verdampfungsverluste. 4. Ammoniakfreies Oxalat. Etwa 50 *ccm* einer starken Kalium-(Lithium)-oxalatlösung werden in einer offenen Pyrexschale durch Zusatz von ein wenig Lauge auf einen p_H-Wert von 10—11 gebracht und erwärmt. Das Volumen wird durch gelegentlichen Wasserzusatz konstant erhalten. Man läßt etwa 10 min kochen und engt bis zur Ausscheidung von Krystallen ein, die abgenutscht und im Exsiccator aufbewahrt werden. 5. Schmiermittel wie bei Conway und Byrne. 6. Ammoniakfreies Wasser wird durch Destillieren verdünnter Schwefelsäure und Verwerfen des mittleren Anteils des Destillates bereitet.

Ausführung. Vorbereitung der „Einheiten". Nach Conway und Byrne gereinigte und getrocknete oder in schwacher Säure aufbewahrte „Einheiten" werden einer Nachreinigung unterzogen, die im Original genauer beschrieben ist. Man bringt in die Mittelkammer einer jeden „Einheit" 0,7 *ccm* (1) aus einer Pyrexmeßpipette, die auf etwa 0,7 *ccm* und Ablauf markiert ist, in die Außenkammer 1 *ccm* (3) aus einer analogen 1 *ccm*-Pipette. Der mit (5) bestrichene Deckel wird aufgesetzt und die verschlossenen „Einheiten" werden 30 min stehen gelassen. Der hierdurch bedingte Gehalt an zusätzlichem Ammoniak soll 0,1 γ Ammoniakstickstoff nicht überschreiten. — Sammeln des Blutes. Will man die wahre Konzentration der freien Ammonium-Ionen im kreisenden Blut bestimmen, so ist das Blut in Kohlendioxydatmosphäre oder

[1]) Biochem. Journ. **27**, 419 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 237 (1935). E. J. Conway, Biochem. Journ. **27**, 430 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 238 (1935). — [2]) Biochem. Journ. **28**, 283 (1934). — [3]) Das für alle Reagenzien benutzte destillierte Wasser soll nach Zusatz des Reagenses die Farbe des Endpunktes zeigen oder nur wenig davon abweichen.

Alveolarluft aufzufangen. Man führt eine Injektionsnadel in die Armvene ein. Ein innen paraffiniertes Rohr wird mit einem möglichst kurzen paraffinierten Schlauch an der Nadel befestigt. Die ersten Tropfen werden verworfen, dann wird das Sammelrohr bis an das Ende eines Tonometers von etwa 300 *ccm* Fassungsraum eingesenkt, das innen paraffiniert, mit Alveolarluft[1]) oder Bomben-Kohlendioxyd[1]) gefüllt ist und etwas (4) enthält. Nach Aufsammeln der Probe wird das Rohr sofort entfernt; man leitet wieder Alveolarluft ein, verschließt das Tonometer und mischt. — Bestimmungen. 1 *ccm* Blut wird aus dem Tonometer mit einer langen Pipette (wie oben) in eine geneigt aufgestellte „Einheit" gebracht, wobei die Ausflußzeit vermerkt wird. Nun schließt man den ganz wenig gehobenen Gefäßdeckel sofort und mischt durch 20—25maliges Kreisen. Nach 10—15 min wird der Deckel entfernt und die Säure aus einer Conwaybürette mit (2) titriert. In gleicher Weise wird ein Blindversuch ausgeführt. — Berechnung. Die in titriertem Ammoniak ausgedrückte Eichung der Bürettenteilungen kann von der alkalischen und von der sauren Seite her erfolgen. Die abgelaufenen Volumina muß man für jede Minute Absorptionsdauer (von 10—20 min) mit einem konstanten Faktor multiplizieren, um die Werte für die vollständige Absorption zu erhalten. Ferner ist die Menge des während der Absorptionsdauer durch Einwirkung des Alkalis auf das Blut zusätzlich gebildeten Ammoniakstickstoffs in γ abzuziehen. Dann ist (Blindwert — Vollwert $\times \gamma$ Ammoniakstickstoff/*ccm* der Skala — zusätzlich gebildetem Ammoniak-N) $\times$ Absorptionsfaktor $= \gamma$ Ammoniak-N in 1 *ccm* Blut.

Eine weitere Anwendung der Arbeitsweise von Conway und Byrne[2]) stellt die Mikrobestimmung der Chloride von E. J. Conway[3]) dar, die auch in Blut, Harn und Gewebe ausgeführt werden kann. Das Chlorid wird durch ein Gemisch von Säure und Permanganat in der äußeren Kammer der „Einheit" bei Zimmertemperatur zu Chlor oxydiert, das durch Jodkaliumlösung in der Mittelkammer absorbiert wird und hier eine äquivalente Jodmenge in Freiheit setzt.

a) Chloridbestimmung bis zu mindestens 35 γ Cl. Das freigemachte Jod wird mit Natriumthiosulfatlösung aus der Bürette von E. J. Conway titriert. Reagenzien: 1. Ungefähr 20%ige Jodkaliumlösung, in braunroter Flasche aufbewahrt und am besten nur in kleinen Mengen hergestellt. Für Chloridbestimmungen unter 35 γ Cl ist sie am besten frisch zu bereiten. 2. Reinste Schwefelsäure von 24 bis 30 Vol.-%. 3. 0,05 n-Natriumthiosulfatlösung. Man löst 12,42 *g* Natriumthiosulfat samt 50 *mg* Natriumcarbonat zum Liter. 4. Reinstes zerriebenes Kaliumpermanganat. 5. Schmiermittel. 50 *g*[4]) reinstes Paraffin werden in 80 *ccm* reinem Paraffinöl geschmolzen. 6. 0,2%ige Stärkelösung, am besten nach M. Mutnianski[5]). Sie wird 5 min vor

[1]) Nach Durchgang durch ein mit verdünnter Säure gefülltes und ein leeres Waschfläschchen. — [2]) a. a. O. — [3]) Biochem. Journ. **29**, 2221 (1935). — [4]) Je nach der Zimmertemperatur mehr oder weniger. — [5]) Diese Ztschrft. **36**, 220 (1897); siehe auch I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl., II, 364 (1931).

Gebrauch zentrifugiert. — Ausführung: Man bringt in den mittleren Napf der „Einheit" etwa 1 *ccm* (1), in den äußeren Behälter etwa 0,2 *g* (4), 1 *ccm* der Probelösung mit einer Ostwaldpipette, ferner 1 *ccm* (2) unter den von Conway und Byrne früher angegebenen Bedingungen. Man mischt 10mal, läßt die dicht verschlossene „Einheit" $1^1/_2$ Stdn. ruhig stehen und titriert mit (3) aus der Conwaybürette oder mit 0,005 n-Thiosulfatlösung aus einer Bangbürette; gegen Ende fügt man 1 Tropfen (6) hinzu. Gleichzeitig wird ein Blindversuch mit den Reagenzien ausgeführt. Berechnung: [*ccm* $(3)_{\text{Bestimmung}}$ — *ccm* $(3)_{\text{Blindwert}}$] × [Chloräquivalent von (3) für die Bestimmung]. Dieses Äquivalent wird durch eine Doppelbestimmung von je 1 *ccm* 0,0141 n-Salzsäure (entspr. 0,5 *mg* Cl) ermittelt. Ist (3) direkt gegen eine Jodkaliumlösung bekannten Gehaltes eingestellt worden, so wird das in Chlorid ausgedrückte Ergebnis mit 1,03 (= Korrektur für die Joddiffusion bei 1,5—2,5stündigem Stehen) multipliziert. Eiweiß bis zu 1 *mg* (= 0,1% in 1 *ccm*) stört nicht. Auch für andere Probevolumina als 1 *ccm* soll die Gesamtacidität in der Außenkammer zwischen 12 und 15 Vol.-% Schwefelsäure betragen. Ist nicht viel organische Substanz vorhanden, so kann man anstatt 0,2 *g* (4) und 1 *ccm* (2) 1 *ccm* gesättigte Kaliumpermanganatlösung und 0,5 *ccm* 60—75%ige Schwefelsäure zusetzen. Es empfiehlt sich, die Flüssigkeit zur Endtitration so zu verdünnen, daß 1 *ccm* höchstens etwa 0,7 *mg* Cl enthält.

b) Mikrobestimmung des Chlorids unter 35 γ (bis 7 γ). 1. Ohne Standardlösungen: Man bringt genau 1 *ccm* (1) in die Mittelkammer einer besonders gereinigten „Einheit", 1 *ccm* der Probelösung in die Außenkammer, verschließt mit dem Deckel und bringt wie oben eine Mischung gleicher Volumina Kaliumpermanganatlösung und 60%iger Schwefelsäure[1]) in die Außenkammer. Man nimmt den Deckel 2 Stdn. nach letzterem Zusatz ab, pipettiert den Inhalt der Innenkammer in das Gefäß eines Mikrocolorimeters mit Spektralfiltern und vergleicht mit der Graulösung von A. Thiel, R. Diehl und O. Peter[2]). Bei Verwendung von Leitzfarbfiltern ist Filter Nr. 3 zu benutzen, dem auch die Berechnung im Original angepaßt ist: Bei einem Stand von 37,0 *mm* in (1) zeigt der farbgleiche Stand der Graulösung unmittelbar die γ Cl in der Probelösung an. Bei allzu großer Lichtabsorption wählt man Vergleichsstände, die zwischen 9,25 *mm* (für 35 γ Cl) und 37 *mm* (für 7 γ Cl) liegen. Im ersten Fall wird das Resultat vervierfacht. Man wählt den Vergleichsstand gewöhnlich so, daß er vom entsprechenden Stand der Graulösung höchstens um 10 *mm* abweicht. 2. Mit Verwendung von Stärkelösung (auch unter 7 γ Cl). Die Ausführung gestaltet sich bis zur vollständigen Absorption des Chlors wie oben. Dann gibt man 0,5 *ccm* (6) in die Mittelkammer[3]), mischt und überträgt die Flüssigkeit in das 1 *ccm*-Gefäß eines Mikrocolorimeters. Man kann anstatt der Graulösung Standardlösungen in üblicher Weise benutzen. Berechnung:

[1]) Nur 1 Tag haltbar. — [2]) Sitzungsber. d. Ges. zur Beförderg. d. gesamten Naturwiss. Marburg **68**, 85 (1933); vergl. hierzu diese Ztschrft. **97**, 98 (1934). — [3]) Bei Mengen unter 7 γ Cl; bei Mengen bis zu höchstens 35 γ Cl setzt man 2 *ccm* (6) zu.

Bei einem Colorimeterstand der Jodstärkelösung von 25,8 *mm* (oder einem Submultiplum davon) gibt die Ablesung der Graulösung mit Leitzfilter 3 den angenäherten 10fachen Wert für die in der Probe vorhandenen γ Cl. Von dieser Zahl ist ein Blindwert abzuziehen. Das Resultat wird durch einen Korrekturfaktor für die Jodstärkefärbung dividiert, dessen Bestimmung im Original beschrieben ist; zum erhaltenen Wert werden konstant 0,25 γ Cl addiert. Bei der Ausführung der Methoden unter 35 γ Cl ist folgendes zu beachten: 1. Das Säure-Permanganatgemisch soll chloridfrei sein und wird zu diesem Zweck in einer Petrischale 1—2 Stdn. lang vor der Bestimmung in wenige Millimeter hoher Schicht der Luft ausgesetzt. 2. Während der Absorption sind die „Einheiten" vor direktem Sonnenlicht zu schützen. 3. Hat das Gemisch von 0,5 *ccm* (6) und 1 *ccm* (1) bei der Stärkemethode einen Colorimeterstand von 40 *mm*, so sollen diesem Stand nicht mehr als 1—2 *ccm* der grauen Lösung für gleiche Absorption mit Filter Nr. 3 (Leitz) entsprechen.

c) 1. Chlorid im Blut. Das Chlorid wird in Enteiweißungsfiltraten am besten nach Folin-Wu bestimmt. Bei Mengen bis zu 35 γ Cl hinab arbeitet man wie oben. Mit den Reagenzien ist bei gleicher Verdünnung ein Blindversuch auszuführen. Die Methode liefert fast dieselben Resultate wie ein Halbmikro-Volhardverfahren. 2. Chlorid im Harn. Man verwendet 0,1 *ccm* unverdünnten Harn, besser 1 *ccm* eines 1:10 verdünnten Harns und arbeitet nach (a). Man bringt die Probe nach Zusatz von ungefähr 0,2 *g* (4) mit einer Ostwaldpipette in die Außenkammer und fügt 2 *ccm* Schwefelsäure von 15 Vol.-% hinzu. (Für 1 *ccm* 1:10 verdünnten Harn verwendet man 1 *ccm* Säure.) Man verfährt weiter wie oben und titriert 2 Stdn. nach Säurezusatz. Zugesetztes Chlorid wird in normalem Harn, sogar in albuminhaltigem (bis zu 1%), quantitativ wiedergefunden. 3. Chlorid in Geweben. Das auf einem Uhrglas genau gewogene Gewebe (etwa 0,200 *g*) wird in einem Mörser mit etwas reinem Quarzsand (Merck) aus graduierter 2 *ccm*-Pipette oder -Mikrobürette mit einem Volumen destillierten Wassers gemäß der Formel: (Gewicht des Gewebes $\times$ 20) — 2,36 versetzt und im Laufe von höchstens 2 min zu feinem Brei zerrieben. Nach Zugabe von 2,0 *ccm* 0,0667 n-Schwefelsäure und 0,2 *ccm* 10%iger Wolframatlösung verreibt man noch $^1/_2$ min, bringt das Gemisch in ein Zentrifugenröhrchen und zentrifugiert; ein zweites Zentrifugierröhrchen enthält die eben erwähnten Reagenzienzusätze und 1,80 *ccm* destilliertes Wasser. Je 2,0 *ccm* des klaren Überstehenden werden in die Außenkammer einer „Einheit" gebracht, deren Innenkammer etwa 0,2 *g* (4) enthält. Die Bestimmung wird unter Verwendung von 0,5 *ccm* Schwefelsäure von 60 Vol.-% in üblicher Weise ausgeführt. Man läßt die Einheiten bei Zimmertemperatur 2 Stdn. stehen, worauf man titriert oder nach Hinweis (b), 1 oder 2 colorimetriert. — Berechnung: Für 0,2 *g* Einwage beträgt das Gesamtvolumen der Flüssigkeit 4,0 *ccm*; in 2,0 *ccm* des Überstehenden ist eine 100 *mg* Gewebe entsprechende Chloridmenge enthalten. Das Chloridäquivalent der verbrauchten Thiosulfatlösung (in *mg* Cl) ergibt die Anzahl der

Gramm Cl in 100 *g* Gewebe. Zugesetztes Chlorid wird zu 99% wiedergefunden.

d) Im Original werden die Faktoren, die die Bildung und Absorption des Chlors unter geänderten Versuchsbedingungen beeinflussen, ausführlich diskutiert.

Die untere Bestimmungsgrenze des Verfahrens, das gegenüber den Mikro-Volhardmethoden eine Reihe von Vorteilen besitzt, ist 0,5 γ Cl.

A. Saifer und M. Kornblum[1]) verwenden Dichlorofluorescein als Indikator zur volumetrischen Mikrobestimmung von Chloriden im Liquor und Blutserum; nach diesem Verfahren, das eine Anwendung der Methode von A. E. Osterberg[2]) darstellt, wird das Chlorid mit Alkohol-Äther extrahiert und mit Silbernitratlösung titriert. Reagenzien: 1. Gestellte Natriumchloridlösung. Lösung A: 10,000 *g* chemisch reines, trockenes Natriumchlorid, zu 500 *ccm* gelöst; Lösung B: 100 *ccm* A, auf 1 *l* verdünnt; Lösung C: 0,500 *g* Natriumchlorid, zu 1 *l* gelöst. 2. Silbernitratlösung, etwa 0,02 n. Sie wird mit (1 B) wie folgt gestellt: Die in einem Proberöhrchen (15,0 × 1,9 *ccm*) enthaltene Probe wird mit (2) aus einer 5 *ccm*-Mikrobürette titriert. Zu 2 *ccm*-Proben von (1 B) oder von (1 C) gibt man je 3 *ccm* Alkohol-Äther (siehe unten) und je 1 Tropfen Indikatorlösung. Die Proben werden dann mit (2) titriert, bis die erste bleibende, deutliche Rosafärbung auftritt. 3. Reinster Alkohol-Äther (3:1). 4. Dichlorofluoresceinindikator (Eastman Kodak Co., Nr. 373), 0,05%ige Lösung in 70%igem Alkohol. — Ausführung: a) 0,2 *ccm* Liquor werden in ein 30 *ccm*-Probierglas pipettiert, dessen Wände mit 1 *ccm* destilliertem Wasser abgespült werden. Dann setzt man 3 *ccm* (3), 2 Tropfen (4) zu und titriert mit (2) bis zur ersten schwachen Rosafärbung. Unter den Versuchsbedingungen wird kein Eiweiß gefällt. Der Endpunkt ist scharf. b) 0,2 *ccm* Serum werden unter Schütteln zu 5 *ccm* (3) in ein 15 *ccm*-Zentrifugenrohr gebracht. Dieses wird mit einem Stopfen verschlossen, gründlich geschüttelt und bei etwa 2000 Umdr./min zentrifugiert. Dann setzt man 2 Tropfen (4) zu und titriert das klare Überstehende in demselben Zentrifugenrohr mit (2) bis zur ersten bleibenden Rosafärbung. 1 *mg* Natriumchlorid läßt sich im Liquor mit 1%, im Serum mit 2% Höchstfehler bestimmen. Die Genauigkeit ließe sich durch Anwendung verdünnterer Silbernitratlösung erhöhen; aber hierbei wird der Endpunkt weniger scharf, was manchmal durch Zusatz kleiner Mengen von Caprylalkohol behoben werden kann. Die gut reproduzierbaren Resultate stimmen mit den nach J. R. Caldwell und H. V. Moyer[3]) erhaltenen befriedigend überein (für Liquor). Bei Serum sind die Werte im allgemeinen niedriger als nach D. W. Wilson und E. G. Ball[4]).

---

[1]) Journ. of Biol. Chem. **112**, 117 (1935). — [2]) Proceedings of the Staff Meetings of the Mayo Clinic **5**, 300 (1930). Siehe auch B. Bullock und P. L. Kirk, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 178 (1935); vergl. diese Ztschrft. **107**, 287 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 38 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 56 (1936). - [4]) Journ. of Biol. Chem. **79**, 221 (1928).

Nach einer kritischen Untersuchung der von C. Newcomb und G. Sankaran[1]) modifizierten Mikrojodbestimmungsmethode von Th. v. Fellenberg[2]) gibt M. Patnaik[3]) eine Verbesserung dieses Verfahrens an: Das Probematerial wird mit Alkali aufgeschlossen. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit 7%iger Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Nach Reduktion des Permanganatüberschusses durch Alkohol wird filtriert, der Braunstein entfernt und das Filtrat nach Zusatz von wenig Kaliumcarbonat eingedampft. Das Jod des Ausgangsmaterials ist nun als Jodat vorhanden, das bei der nachfolgenden rauchlosen Veraschung zu Jodid reduziert wird. Die weitere Veraschung erfolgt in üblicher Weise.

Das Fluor im menschlichen Zahnschmelz und Dentin läßt sich nach W. D. Armstrong[4]) in befriedigender Weise bestimmen.

In Analogie zu den organischen Silicowolframaten von G. Bertrand[5]) und M. Javillier[6]) bereiten E. J. King und J. L. Watson[7]) Salze der Silicomolybdänsäure mit Pyramidon, Pyridin, Chinolin, Coniin, Chinin, Strychnin und Brucin. Von diesen Basen eignen sich nur Pyridin und Pyramidon, vor allem das letztere, zur Ausarbeitung einer gravimetrischen Methode zur Bestimmung kleiner Kieselsäuremengen. Versuche der Verfasser ergeben für Pyramidon-Silicomolybdat ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2661, entsprechend einer Formel $(C_{13}H_{17}N_3O)_3 \cdot [H_8Si(Mo_2O_7)_6 \cdot 6\,H_2O]$. — Ausführung für Tiergewebe: Die Gewebe werden bei 110° getrocknet und in einem Stahlmörser fein zerrieben. Eine gewogene Probe (etwa 100 *mg*) wird in einem Platintiegel mit 0,25 *g* Natriumcarbonat geschmolzen, die erkaltete Schmelze in Wasser gelöst und mit n-Schwefelsäure gegen Methylorange (äußerer Indikator) neutralisiert. Die Lösung wird in einen 100 *ccm*-Kolben gebracht und mit je 10 *ccm* einer 1%igen Ferrichloridlösung in 0,02 n-Salzsäure (a) und einer 1,5%igen Natriumacetatlösung in 0,028 n-Natronlauge (b) versetzt. Nach Umgießen in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben erhitzt man unter Schütteln über freier Flamme. Das wasserfreie, eisen- und phosphatfreie Filtrat enthält die gesamte ursprünglich vorhandene Kieselsäure[8]). Eine gemessene Menge des Filtrats wird mit 5 *ccm* 5%iger Ammoniummolybdatlösung und 2,5 *ccm* 10 n-

[1]) Indian Journ. of Med. Research **18**, 557 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 654 (1931). — [2]) Biochem. Ztschrft. **142**, 246 (1923); **152**, 116, 128, 132, 135, 141, 153, 172, 185 (1924); Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hyg. **14**, 161, 185, 305 (1923); vergl. diese Ztschrft. **65**, 326 (1924/25); Mitt. f. Lebensmittelunters. u. Hyg. **15**, 244 (1924); vergl. diese Ztschrft. **78**, 165 (1929); Ergebnisse d. Physiol. **25**, 176 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 219 (1927). — [3]) Indian Journ. of Med. Research **21**, 237 (1933); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4041 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 384 (1936); vergl. diese Ztschrft. **111**, 432 (1937/38). — [5]) Compt. rend. **128**, 742 (1899); Bull. Soc. chim. de France (3) **21**, 434 (1899); vergl. diese Ztschrft. **42**, 527 (1903). — [6]) Bull. Sciences Pharmacol. **17**, 629 (1910); vergl. diese Ztschrft. **56**, 123 (1917); Bull. Sciences Pharmacol. **19**, 70 (1912). — [7]) Mikrochemie **20**, 49 (1936). — [8]) Wenn die Probe kein Phosphat enthält, wird die neutralisierte Lösung (siehe oben) auf 100 *ccm* gebracht und direkt wie nachfolgend behandelt.

Schwefelsäure versetzt. Nach 5 min langem Erwärmen im heißen Wasserbad wird die Silicomolybdänsäure mit 3 *ccm* 0,1 m-Pyramidonlösung gefällt. Nach dem Absitzen filtriert man durch ein $^1/_2$ Stde. bei 60—70° getrocknetes und auf der Mikrowaage gewogenes Glasfilterröhrchen, dessen Sinterplatte mit einem Scheibchen Whatmanpapier Nr. 45 bedeckt ist. Man wäscht mit eiskalter 0,1 n-Salzsäure, trocknet das Röhrchen in einem Pregl-Regenerierungsblock $^1/_2$ Stde. bei 60—70° und wägt. Von Harn werden 10 *ccm* mit Wasser sowie mit je 15 *ccm* (a) und (b) auf 100 *ccm* aufgefüllt und wie oben behandelt.

Die von J. G. Edwards und W. D. Langley[1]) angegebene Mikrobestimmung des Ferrocyanids im Muskel und Harn (vor allem von kleinen Versuchstieren) lehnt sich an die Methode von H. E. Williams[2]) an. Der Cuprochloridzusatz entfällt. Der durch Hydrolyse des Natriumferrocyanids mit Schwefelsäure entstehende Cyanwasserstoff wird abdestilliert, in Natronlauge aufgefangen und in Gegenwart von Jodkalium mit Silbernitratlösung titriert. Das beim Endpunkt entstehende kolloide Silberjodid bewirkt eine Trübung, deren Tyndalleffekt sichtbar gemacht wird. — Apparatur: Zwei senkrechte Liebigkühler (C, D) sind an ihren oberen Mündungen durch ein Doppelwinkelrohr verbunden. C sitzt auf dem 300 *ccm*-Rundkolben A, der einen Seitentubus trägt; in diesem ist ein mit Tropfenfänger versehenes doppelwinkliges Einleitungsrohr befestigt, das seinerseits in einer der beiden Bohrungen im Stopfen eines mit 20%iger Natronlauge beschickten Probierglases B sitzt; durch die zweite Bohrung geht ein Lufteinleitungsrohr, dessen Siebkugelende tief in die Lauge taucht. Der gekühlte Rohranteil von D ist mit abwechselnden Glaswolle- und Glasschrotschichten ausgefüllt. Das untere Ende von D ist mit einem geraden Einleitungsrohr (mit Siebkugelende) verbunden, das im Stopfen der mit 20%iger Natronlauge beschickten Vorlageeprouvette E steckt. Durch eine zweite Bohrung dieses Stopfens tritt ein Ableitungsrohr mit Tropfenfänger, das in eine leere, mit der Saugpumpe verbundene Sicherheitsflasche mündet. — Reagenzien. 1. 0,01 n-Silbernitratlösung, mit Salzsäure bekannter Normalität nach Volhard gestellt. 2. Krystallisiertes Natriumferrocyanid von gewichtsanalytisch ermitteltem Eisengehalt. 3. 30%ige Schwefelsäure. 4. 20%ige Natronlauge. 5. 10%ige Jodkaliumlösung. — Ausführung: Vorlage E, die 25 *ccm* (4) enthält, wird mit Kühler D und mit der Saugpumpe verbunden. Die Probe wird in den Kolben A gebracht und mit Wasser bis zu 100 *ccm* Volumen, 20 *ccm* (3) und einigen Quarzkörnchen versetzt. Kolben A wird sofort mit Kühler C und der Waschflasche B verbunden. Der Kolbeninhalt wird 20 min unter Rückflußkühlung erhitzt (bei Muskel 45 min); während dieser Zeit wird der freiwerdende Cyanwasserstoff durch die kalten Kühler gesaugt. Dann stellt man das Kühlwasser ab und erhitzt so lange, bis der Kühler C heiß wird. Man nimmt die Kühler ab, spült D aus, fängt das Waschwasser in E auf, leert dessen Inhalt in ein Becherglas um, in das man

[1]) Journ. of Biol. Chem. **112**, 469 (1936). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **31**, 468 (1912); vergl. diese Ztschrft. **62**, 150 (1923).

nun (1) aus einer Mikrobürette zutropfen läßt. Während der Titration wird die Flüssigkeit im Becherglas mit einer Punktlampe quer durchstrahlt. Von dem zu Muskelbrei zugesetzten Ferrocyanid werden etwas mehr als 90% wiedergefunden, von dem zu Körperflüssigkeiten zugesetzten 98—99%. Chloride, Bromide und Jodide stören nicht. Bei der Bestimmung im Blut sind vor der Destillation 2 *g* Calciumchlorid als 10%ige Lösung zuzusetzen. P. Haas.

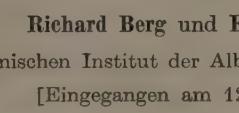
Die analytische Auswertung von Thionalidkomplexen der Metalle Blei, Wismut und Antimon.

Von

Richard Berg und E. S. Fahrenkamp.

Aus dem Chemischen Institut der Albertus-Universität Königsberg (Pr.).

[Eingegangen am 12. Februar 1938.]

In mehreren früheren Abhandlungen wurde das von dem einen von uns in die analytische Chemie eingeführte neue Fällungsreagens für Schwermetalle, das „Thionalid“[1]) [Abkürzung für Thioglykolsäure-β-Aminonaphthalid  in seiner Auswertung für Bestimmungen der Metalle Kupfer, Quecksilber, Silber, Wismut[2]) und Arsen[3]) in mineralsaurer Lösung sowie für Thallium[4]) in natronalkalischem, tartrat- und cyanidhaltigem Medium eingehend beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit sollen Verfahren zur Bestimmung und Trennung der Metalle Blei, Wismut und AntimonIII in sodaalkalischer, tartrat- und cyanidhaltiger Lösung mit Hilfe von Thionalid beschrieben werden.

Die Bestimmungsmethoden der Metalle Blei, Wismut und Antimon mit „Thionalid“ in dem genannten Medium bieten, so lange es sich um ihre Bestimmung aus ihren reinen Salzlösungen handelt, außer günstigeren Umrechnungsfaktoren (s. w. u.) der zur Wägung gebrachten Verbindungen keine besonderen Vorteile vor den bisher gebräuchlichen Bestimmungsmethoden. Bei Trennungen von Fremdmetallen muß jedoch den Thionalidmethoden wegen der hohen Fällungsempfindlichkeiten (s. w. u.) und der weitgehenden Selektivität (Trennschärfe, Spezifität) des Reagenses analytische Bedeutung zuerkannt werden, denn die Gruppe der in sodaalkalischer, tartrat- und cyanidhaltiger Lösung stabilen Metallkomplexe umfaßt nur die sechs Metalle Gold, Thallium, Zinn, Blei,

[1]) Bezugsquelle des Reagenses: Chem. Fabr. Schering A.-G., Berlin. — [2]) R. Berg u. W. Roebling, Angew. Chem. 48, 430 u. 597 [Mitteilung I u. II] (1935). — [3]) R. Berg, E. S. Fahrenkamp und W. Roebling, Mikrochemie, Molisch-Festschrift S. 42 (1936). — [4]) R. Berg u. E. S. Fahrenkamp, diese Ztschrft. 109, 305 (1937) und Mikrochimica Acta 1, 64 (1937).

Wismut und AntimonIII, von denen die beiden ersteren seltener in Frage kommen.

Bestimmung und Trennung des Bleies in Gegenwart der Metalle Silber, Kupfer, ArsenIII, Zink, Nickel, Kobalt, EisenII und Aluminium.

Die Fällungsempfindlichkeit des Bleies mit Thionalid beträgt in sodaalkalischer, tartrat- und cyanidhaltiger Lösung 1:10000000.

Das in der vorliegenden Arbeit analytisch ausgewertete Bleithionalat von der Zusammensetzung $Pb(C_{12}H_{10}CNS)_2$ ist ein hellgelb gefärbter krystalliner Niederschlag mit einem Bleigehalt von 32,40%.

Da die Methode zur Bestimmung des Bleies mit Thionalid aus reinen Bleilösungen keine wesentlichen Vorzüge vor den üblichen Bestimmungsarten aufweist, wird hier nur die Fällungsvorschrift für Trennungen beschrieben.

Erforderliche Lösungen und Reagenzien.

1. Eine 2%ige alkoholische Reagenslösung. Die Lösung ist vor dem Gebrauch frisch zu bereiten, da sie nur wenige Stunden unverändert haltbar ist.
2. Eine 2 n-Natriumcarbonatlösung.
3. Eine 20%ige Natriumtartratlösung.
4. Eine 20%ige Lösung von analysenreinem Cyankalium.

Ausführung: Die mineralsaure, sulfatfreie Lösung der Metallsalze wird mit 10—20 *ccm* der Natriumtartratlösung[1]) versetzt und gegen Phenolphthalein mit der 2 n-Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Sodann wird die zur Komplexbindung der mit Cyankalium reagierenden Metall-Ionen notwendige Menge der Kaliumcyanidlösung[2]) (10—50 *ccm*) und so viel weitere Natriumcarbonatlösung zugesetzt, daß die OH-Ionenkonzentration in der Flüssigkeit etwa n beträgt. Das Fällungsvolumen soll innerhalb der analytischen Grenzen zwischen 100 und 300 *ccm* bleiben, je nach der Menge der anwesenden Fremdmetalle.

Man gießt die Lösung der 3—4fachen Menge des theoretisch notwendigen Fällungsmittels (für 0,025 *g* Pb also etwa 0,15—0,2 *g* Thionalid in 8—10 *ccm* Alkohol) in dünnem Strahl unter lebhaftem Umrühren in die kalte Bleisalzlösung.

Unter gelindem Umrühren wird dann bis zum Sieden erhitzt, wobei die durch den feinverteilten Niederschlag milchig gewordene Flüssigkeit

[1]) Maßgebend für die Menge des Natriumtartrats ist die Menge der Begleitmetalle, die in sodaalkalischer Lösung unlösliche Hydroxyde bilden. Bei unbekannten Mengenverhältnissen rechne man die Einwage 100%ig als FeIII und gebe für etwa 0,5 *g* Einwage 4 *g* Natriumtartrat zu. — [2]) Beim Kaliumcyanidzusatz gilt als Regel: Für 1 Mol. Eisen sind 6 Mol. KCN zur Komplexbindung nötig. 0,5 *g* Einwage fordern also 4—5 *g* KCN, d. h. 40 bis 50 *ccm* der Standardlösung.

sich klärt und der Niederschlag nach kurzer Zeit eine körnig krystalline Struktur und eine rein hellgelbe Farbe aufweist.

Durch Einstellen in kaltes Wasser wird auf Zimmertemperatur abgekühlt; danach wird durch Glasfiltertiegel (G 4) filtriert. Unter steter Aufwirbelung des Niederschlags (er darf nicht fest auf die Glasfritte gesaugt werden) wird nunmehr mit kaltem Wasser cyanidfrei gewaschen (Silbernitratprobe) und der etwa noch anhaftende Thionalidüberschuß durch mehrmaliges Bespülen mit kleinen Anteilen 50%igen Acetons herausgewaschen. Eine mit Wasser aufs Vierfache verdünnte Probe des abfließenden Waschacetons wird mit 2 n-Schwefelsäure angesäuert und mit einigen Tropfen einer etwa 0,1 n-Jodlösung versetzt; es darf hierbei keine Trübung durch Dithionalid (Oxydationsprodukt des Thionalids) entstehen.

Der Niederschlag wird schließlich bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. **Umrechnungsfaktor: 0,3240.**

Die Tabelle I zeigt einige Kontrollbestimmungen, die in reinen Bleinitratlösungen ausgeführt worden sind.

Tabelle I.

Gegeben Pb *g*	Gewicht des Niederschlags *g*	Gefunden Pb *g*	Differenz *mg*
0,00300	0,0096	0,00311	+ 0,11
0,00500	0,0156	0,00505	+ 0,05
0,01000	0,0308	0,00998	— 0,02
0,02500	0,0780	0,02530	+ 0,30
0,05000	0,1552	0,05028	+ 0,28

Zur weiteren Untersuchung der Fällungsverhältnisse wurde bei gleichbleibender Metallmenge der Zusatz von Natriumtartrat und Kaliumcyanid im Fällungsvolumen von 100 *ccm* variiert. Auch die Beeinflussung der Resultate durch Anwesenheit von Chlorid und Sulfat ist in der Tabelle II, S. 164 veranschaulicht worden.

Aus den Resultaten ist ersichtlich, daß die Ergebnisse relativ unabhängig sind sowohl von dem Tartratgehalt, als auch von der Cyanidkonzentration der Lösung. Auch ein Chloridgehalt macht sich nicht störend bemerkbar, wenn er nicht allzu groß ist. Die Anwesenheit einer 4%igen Chloridkonzentration führt jedoch schon zu bedeutenden Unterwerten. Einen noch ungünstigeren Einfluß übt bereits eine 1%ige Sulfatkonzentration aus.

Im Anschluß daran werden in der Tabelle III (S. 164) noch einige Beispiele für Trennungen des Bleies von Silber, Kupfer,

Tabelle II.

Gegeben Pb	Gewicht des Niederschlags	Gefunden Pb	Differenz	Zusatz			
				Kaliumcyanid	Natriumtartrat	Natriumchlorid	Natriumsulfat
g	*g*	*g*	*mg*	*g*	*g*	*g*	*g*
0,02000	0,0606	0,01963	— 0,37	2	2	—	—
0,02000	0,0624	0,02020	+ 0,20	4	2	—	—
0,02000	0,0622	0,02015	+ 0,15	6	2	—	—
0,02000	0,0613	0,01987	— 0,13	10	2	—	—
0,02000	0,0622	0,02015	+ 0,15	1	2	—	—
0,02000	0,0620	0,02009	+ 0,09	1	3	—	—
0,02000	0,0625	0,02025	+ 0,25	1	4	—	—
0,02000	0,0622	0,02015	+ 0,15	1	10	—	—
0,02000	0,0618	0,01996	— 0,04	1	1	1	—
0,02000	0,0618	0,01996	— 0,04	1	1	2	—
0,02000	0,0610	0,01977	— 0,23	1	1	3	—
0,02000	0,0560	0,01815	— 1,85	1	1	4	—
0,02000	0,0592	0,01918	— 0,82	1	1	—	1
0,02000	0,0590	0,01912	— 0,88	1	1	—	2
0,02000	0,0593	0,01921	— 0,79	1	1	—	3

Tabelle III.

Gegeben Pb	Gegeben Pb	Gewicht des Niederschlags	Gefunden Pb	Gefunden Pb	Begleitmetall	Relativer Fehler
g	%	*g*	*g*	%	*g*	%
0,02500	12,00	0,0758	0,02356	11,80	0,2 Ag	— 0,20
0,02000	3,84	0,0616	0,01996	3,03	0,5 Ag	— 0,01
0,02000	2,00	0,0631	0,02044	2,04	1,0 Cu	+ 0,04
0,02600	11,50	0,0812	0,02631	11,63	0,2 Zn	+ 0,13
0,02500	7,03	0,0790	0,02560	7,18	0,32 Fe	+ 0,15
0,01000	3,03	0,0310	0,01004	3,04	0,32 Fe	+ 0,01
0,02500	4,76	0,0762	0,02469	7,40	0,15 Fe 0,35 Cu	— 0,06
0,04000	6,25	0,1276	0,04134	6,45	je 0,1 Cu, Ni, Co, Zn, Al, Fe	+ 0,20
0,01000	2,44	0,0320	0,01037	2,53	je 0,1 Cu, Ni, Zn, Al	+ 0,09
0,02500	4,00	0,0798	0,02586	4,14	je 0,1 Ag, Cu, Zn, Al, Ni, Fe	+ 0,14
0,02500	4,00	0,0800	0,02592	4,14	je 0,15 Co, Ni, Zn, Fe	+ 0,14

Zink, Kobalt, Nickel, Aluminium und EisenIII[1]) aufgeführt. Die Einwagen sind im Rahmen von technischen Analysen gehalten.

Wie aus der Zusammenstellung der Ergebnisse ersichtlich ist, bleibt der relative Fehler allgemein unter 0,2%.

Neben den in der Tabelle III aufgeführten Metallen wird nach den bisherigen Erfahrungen die Bleibestimmung nach dem beschriebenen Verfahren auch in Gegenwart von ArsenIII, Cadmium, ChromIII und TitanIV nicht beeinträchtigt[2]).

Bestimmung und Trennung des Wismuts.

In dem für Blei beschriebenen sodaalkalischen, tartrat- und cyanidhaltigen Medium ist auch für das Wismut eine neue Trennungs- und Bestimmungsmöglichkeit gegeben in Gegenwart der Metalle: Kupfer, Silber, Cadmium, Quecksilber, Arsen, Platin, Palladium, Eisen, Kobalt, Zink, Nickel, Chrom, Titan und Aluminium. Die Fällungsempfindlichkeit des Wismuts mit „Thionalid" beträgt ebenfalls 1:10000000.

Das Wismutthionalat von der Zusammensetzung $Bi(C_{12}H_{10}CNS)_3$ ist nicht identisch mit dem aus mineralsaurer Lösung ausfallenden Komplexsalz, das mit einem Molekül Krystallwasser ausfällt[3]). Die krystalline Verbindung ist hellgelb und enthält 24,36% Wismut.

Da eine Wismutbestimmung aus seinen reinen Salzlösungen nach den bisher üblichen Verfahren ohne Schwierigkeiten gelingt, wird im nachfolgenden auch hier nur die Möglichkeit der Trennung von Fremdmetallen näher beschrieben.

Fällungsvorschrift bei Anwesenheit aller Metalle (außer GoldIII, Blei, ZinnIV, ThalliumIV, AntimonII und den Erdalkalien).

Die Fällung des Wismuts ist ganz analog derjenigen des Bleies (S. 162). Abweichend ist jedoch infolge der großen Löslichkeit des Wismutthionalates in Aceton das Waschverfahren des isolierten Komplexes: Nachdem der Niederschlag auf dem Filter mit kaltem Wasser cyanidfrei gewaschen worden ist, wird nunmehr das etwa noch anhaftende überschüssige Thionalid mit kleinen Anteilen 10%igen Alkohols herausgespült, bis in der ablaufenden Flüssigkeit kein Thionalid mehr nachweisbar ist (Jodprobe s. S. 163). Umrechnungsfaktor der bei 105° getrockneten Verbindung: 0,2436.

---

[1]) Dreiwertiges Eisen muß wie stets nach Komplexbindung durch Cyanid mittels Hydroxylaminsalzen in der Hitze reduziert werden, da sonst das Thionalid durch Oxydation zerstört wird. Nach der Reduktion wird schnell auf etwa 20° abgekühlt und die Fällung des Bleies wie sonst durchgeführt. — [2]) Die Untersuchungen über diese Trennungen werden später fortgesetzt. — [3]) Vergl. Richard Berg, Angew. Chem. 48, 597 (1935).

Tabelle IV.

Gegeben Bi	Gewicht des Niederschlags	Gefunden Bi	Differenz	Zusatz von Natriumtartrat	Zusatz von Kaliumcyanid
g	*g*	*g*	*mg*	*g*	*g*
0,00500	0,0196	0,00478	— 0,22	3	5
0,01000	0,0414	0,01008	+ 0,08	3	5
0,02000	0,0822	0,02003	+ 0,03	3	5
0,02000	0,0820	0,01998	— 0,02	1	5
0,02000	0,0822	0,02003	+ 0,03	1	3

In der Tabelle IV sind einige Kontrollbestimmungen des Wismuts aus seinen reinen Lösungen bei einem Fällungsvolumen von 100 *ccm* und wechselnden Mengen an Natriumtartrat und an Kaliumcyanid aufgeführt, aus denen ersichtlich ist, daß die Wismutfällung unabhängig von der Tartrat- und Cyanidkonzentration ist.

Trennung von anderen Metallen.

Im folgenden werden noch einige Beispiele für Trennungen des Wismuts nach der Thionalidmethode von den Metallen KupferII, ArsenIII, QuecksilberII, Cadmium, EisenIII, Nickel, Kobalt, Zink, ChromIII und Aluminium veranschaulicht. Die Einwagen entsprechen den Verhältnissen bei technischen Analysen.

Zu den in der Tabelle V, S. 167, mitgeteilten Ergebnissen wird folgendes bemerkt:

1) Bei diesen Bestimmungen wurden die Niederschläge mit Hilfe von Papierfiltern isoliert und nach dem Trocknen unter Zusatz aschefreier Oxalsäure verascht und zu Oxyd verglüht.

2) Dreiwertiges Eisen wurde wie stets vor der Reagenszugabe reduziert.

3) Bei diesen Bestimmungen wurde folgendermaßen eine Umfällung vorgenommen: Der Niederschlag wurde mittels Acetons vom Filter gelöst, die Lösung in 100 *ccm* einer 5%igen Kaliumcyanidlösung, die 2 *g* Natriumtartrat enthielt, gegeben und das Aceton verkocht; sodann wurde nach dem Erkalten wie beschrieben weiter verfahren.

Die Tabelle V (S. 167) gibt einen Überblick über die Genauigkeit der Methode; die Abweichungen vom wahren Wert überschreiten in der Regel nicht 0,1%.

Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen dürften neben den in der Tabelle aufgeführten Begleitmetallen auch die Metalle Platin, Palladium, Vanadin, Titan zu keiner Störung der vorliegenden Trennungsmethode führen.

Tabelle V.

Gegeben Bi g	Gegeben Bi %	Gewicht des Niederschlags g	Gefunden Bi g	Gefunden Bi %	Relativer Fehler %	Anwesende Fremdmetalle g
0,03000	2,91	0,1276	0,03108	3,02	+ 0,11	1,0 Cd
0,00500	0,50	0,0217	0,00529	0,53	+ 0,03	1,0 Cd
0,02500	1,23	0,0318	0,02760	1,36	+ 0,13	2,0 Cd 1)
0,00500	0,50	0,0060	0,00530	0,53	+ 0,03	1,0 Cd 1)
0,00500	0,50	0,0210	0,00511	0,51	+ 0,01	1,0 Hg
0,04000	3,84	0,1648	0,04015	3,86	+ 0,02	1,0 Hg
0,04000	3,84	0,0466	0,04180	4,01	+ 0,17	1,0 Fe^{III} 2)
0,02000	1,96	0,0850	0,02071	2,03	+ 0,07	1,0 Fe^{III} 2)
0,04000	3,84	0,1704	0,04151	3,99	+ 0,15	je 0,3 Cu, Ag, 0,4 As
0,01000	0,99	0,0444	0,01082	1,07	+ 0,08	je 0,3 Cd, Ag, 0,4 As
0,02500	1,64	0,1150	0,02801	1,83	+ 0,19	je 0,3 Cu, Co, Ni, Zn, Al
0,02500	2,04	0,1070	0,02607	2,13	+ 0,09	je 0,15 Cu, Ag, Fe^{III}, Ni, Co, Zn, Cd, Al 2)
0,01000	0,66	0,0492	0,01199	0,79	+ 0,13	je 0,3 Cu, Co, Ni, Zn, Al
0,01000	1,09	0,0398	0,00970	1,06	− 0,03	je 0,3 Cu, As, Cd 3)
0,02500	2,70	0,1040	0,02533	2,75	+ 0,05	je 0,3 Cu, As, Cd 3)

1) 2) 3) Diese Anmerkungen beziehen sich auf die entsprechenden Abschnitte im Text S. 166.

Bestimmung und Trennung des Antimons.

Die Fällungsempfindlichkeit des Antimons in sodaalkalischer, tartrat- und cyanidhaltiger Lösung beträgt 1:2500000.

Das analytisch ausgewertete Antimonthionalat von der Formel $Sb(C_{12}H_{10}CNS)_3$ ist eine schwach gelbgefärbte mikrokrystalline Verbindung mit einem Antimongehalt von 15,81%.

Da eine Antimonbestimmung in Abwesenheit von Fremdmetallen ohne Schwierigkeit durch die bekannten jodometrischen und bromometrischen Titrationsverfahren erfolgen kann, interessiert die Antimonbestimmung aus reinen Lösungen nach dem Thionalidverfahren nur so weit, als die Abhängigkeit der Fällung bei Trennungen von der jeweiligen Cyanid- und Tartratkonzentration sich bemerkbar macht (vergl. Tab. VI, S. 168).

Bei den in dieser Tabelle aufgeführten Bestimmungen wurde die Fällung ähnlich der oben beschriebenen Methode für Wismut ausgeführt. Das konstante Fällungsvolumen war 200 *ccm*. Die Tabelle zeigt, daß die Resultate unabhängig sind von der Natriumtartratkonzentration.

Mit steigendem Kaliumcyanidgehalt (über 2%) werden dagegen Unterwerte erhalten.

Tabelle VI.

Gegeben Sb g	Gewicht des Niederschlags g	Gefunden Sb g	Differenz mg	Zusatz von Kaliumcyanid g	Zusatz von Natriumtartrat g
0,06672	0,4214	0,06662	— 0,10	1	1
0,03336	0,2104	0,03323	— 0,11	1	1
0,03336	0,2118	0,03348	+ 0,12	1	1
0,02502	0,1590	0,02514	+ 0,12	1	1
0,03336	0,2104	0,03325	— 0,11	2	2
0,03336	0,2084	0,03295	— 0,41	4	2
0,03336	0,2066	0,03266	— 0,70	5	2
0,03336	0,2047	0,03236	— 1,00	7	2
0,03336	0,1974	0,03121	— 2,17	10	2
0,03336	0,2102	0,03323	— 0,13	4	4
0,03336	0,2118	0,03348	+ 0,12	4	7
0,03336	0,2136	0,03367	+ 0,31	4	10

Allgemeine Fällungsvorschrift bei der Trennung des Antimons: In Gegenwart von Fremdmetallen ist die weitgehende Verminderung der Fällungsempfindlichkeit durch den Kaliumcyanidzusatz zu beachten, so daß im vorliegenden Falle eine Trennung von Blei, Thallium, Gold, Wismut und Zinn naturgemäß nicht möglich ist. Ebenfalls wirkt die Gegenwart von Arsen, Cadmium und Quecksilber und den Erdalkalien störend.

Im übrigen ist die Fällung genau so durchzuführen, wie sie bei der Bleibestimmungsmethode (S. 162) beschrieben worden ist. Das Auswaschen des Niederschlags erfolgt wegen seiner großen Löslichkeit in Aceton nach der Waschvorschrift, die für Wismut gegeben worden ist.

Der Antimonkomplex wird bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Umrechnungsfaktor: 0,1581.

Es seien einige Beispiele für die Trennung des Antimons gegeben:

Tabelle VII.

Gegeben Sb g	Gewicht des Niederschlags g	Gefunden Sb g	Relativer Fehler %	Anwesende Fremdmetalle g
0,01668	0,1040	0,01644	— 0,10	je 0,1 Ag, Cu
0,03336	0,2136	0,03377	+ 0,13	je 0,1 Cu, Zn, Ni, Al
0,03336	0,2100	0,03320	— 0,04	je 0,1 Ag, Cu, Zn, Ni, Al

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, gelingt die Trennung von den aufgeführten Metallen einwandfrei.

Nach den bisherigen Erfahrungen wird die Bestimmungsmöglichkeit des Antimons nach dem geschilderten Verfahren auch durch die Metalle EisenII, Kobalt, ChromIII, TitanIV und CerIII nicht gestört.

Ganz allgemein gilt von den hier auf gravimetrischem Wege ausgewerteten Thionalidkomplexen, daß sie sich analog den bereits bekannten Thionalaten bequem jodometrisch titrieren lassen[1]). Da die Methodik nichts wesentlich Neues bringt, wird von der Angabe von Belegzahlen abgesehen.

Zusammenfassung.

Es wird die Verwendung des Thionalids zur Bestimmung des Bleies, Wismuts und Antimons in sodaalkalischer, tartrat- und cyanidhaltiger Lösung auf gravimetrischem Wege und deren Trennung von anderen Metallen beschrieben.

Für die vom Königsberger Universitätsbund und von der Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts bewilligten Mittel sei an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen.

Die Ammoniumphosphatprobe, ein nützliches Hilfsmittel in der qualitativen Analyse[2]).

Von

Gerhard Bähr.

[Eingegangen am 29. Januar 1938.]

Grundgedanke: Das nachstehende Verfahren wurde ersonnen, um den Nachweis gewisser Anionen zu erleichtern. Zahlreiche (anorganische) Verbindungen wie AgCl, AgBr, Hg_2Cl_2, $CrCl_3$ (wasserfrei), $BaSO_4$, BiOCl usw., deren Löslichkeit oder Dissoziationsvermögen gering ist, gestalten den Nachweis der in ihnen enthaltenen Anionen nicht ganz einfach. Man ist dabei meist gezwungen, einen zeitraubenden Aufschluß vorzunehmen,

---

[1]) S. Literatur, Fußnoten S. 161. — [2]) Beim Studium des Schrifttums war mir leider entgangen, daß die „Ammoniumphosphatprobe" im Prinzip bereits in der Nachlaßveröffentlichung G. Vortmanns: „Die qualitative chemische Analyse anorganischer Gemenge mit einfachsten Hilfsmitteln" (Verlag Chemie, 1933) beschrieben wurde. Herrn Dr. R. Fresenius, der die Freundlichkeit hatte, mich nach Einsendung meiner Abhandlung hierauf aufmerksam zu machen, sei auch an dieser Stelle dafür bestens gedankt! Da das beschriebene Verfahren sich auch im Leipziger Laboratorium gut bewährt hat, und seine Auffindung gänzlich unabhängig von der Vortmannschen erfolgt ist, glaube ich von einem nochmaligen, ausführlichen Hinweis nicht absehen zu sollen.

der ziemlichen Aufwand erfordert, unnötige Verdünnung des Nachzuweisenden verursacht und vielfach die Zweifel nur vergrößert. Die altbekannte Tatsache, daß schwer flüchtige Säuren leichter flüchtige aus deren Verbindungen verdrängen, ist analytisch insofern meist bedeutungslos, als eben die nachzuweisende flüchtige Säure hierbei ohne besondere Vorkehrungen das Weite sucht. Wird sie aber daran gehindert, indem man sie nach dem Austreiben in der Nähe ihres Entstehungsortes etwa als Ammoniumsalz festlegt, dann ist der Anionennachweis in derart „hartnäckigen" Verbindungen zurückgeführt auf einen solchen in leicht löslichen und -dissozierbaren Ammoniumsalzen. Dies ist der Grundgedanke.

Ausführung: In ein trockenes gewöhnliches Reagensglas, besser eines aus Jenaer Glas, gibt man eine Spatelspitze der auf die schwer nachweisbaren Anionen Cl', Br', SO_4'' usw. verdächtigen, trockenen Substanz und etwa die drei- bis vierfache Menge Ammoniumphosphat[1]). Dann wird in der eben entleuchteten Bunsenflamme, kurz oberhalb der Mischung beginnend, erwärmt, bis (unter Blasenwerfen) das Phosphat schmilzt. Enthält die Substanz Chlorid-, Bromid-, Sulfat-Ionen usw., so tritt nach 1—3 Minuten im mittleren Teil des Reagensglases ein deutlicher „Kragen" von Ammoniumchlorid, bezw. -bromid, -sulfat usw. auf, der sich, wenn man das Glas allzu steil hält, z. T. im herabfließenden Kondenswasser löst. Man läßt nun das Glas in waagerechter Lage erkalten und löst das Ammoniumsalz durch Ausspritzen mit Wasser heraus. Als recht zweckmäßig hat sich folgende Ausführungsform erwiesen (Abb. 11): In einem unten abgeschnittenen, nach dem Schnitt zu konisch schwach verjüngten Reagensglas a hängt ein nur wenige Zentimeter langes zweites Gläschen b mit der Analysensubstanz und dem Ammoniumphosphat. Das Ammonsalzsublimat wird beim Erhitzen in das obere Rohr getrieben und von dort in ein Gläschen gespült.

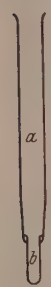


Abb. 11.

Auf diese Weise gelingt in kurzer Zeit, bei alleiniger Anwendung des Reagensglases, der Nachweis z. B. von Chlor-Ion in folgenden typischen ψ-Salzen: $AgCl$, Hg_2Cl_2, $CrCl_3$ (wasserfrei), in Komplexen wie $[CrCl_3py_3]$[2]). Auch Bariumsulfat wird nach dieser Methode unter Bildung von Ammoniumsulfat leicht zerlegt; der Sulfatnachweis darin ist in wenigen Minuten sicher und eindeutig zu führen. Die Methode bleibt auch noch leistungsfähig in Fällen, in denen das betreffende Ammoniumsalz zerfällt. So gelingt der Nachweis von Sulfid-Ion in schwer zersetzbaren, besonders mineralischen und gealterten Sulfiden, z. B. ArsenIII-sulfid,

[1]) Gewöhnliches Diammoniumphosphat oder auch Ammoniumpyrophosphat; man kann aber auch „Phosphorsalz" nehmen, es ist aber wegen seines Wassergehaltes nicht zu empfehlen. Unter den Versuchsbedingungen ist eine Verflüchtigung von Phosphorsäure nicht zu befürchten. — [2]) Lauter Verbindungen, bei denen z. B. die Chromylchloridprobe prinzipiell versagt!

Zinn IV-sulfid (Musivgold), Molybdänglanz u. a. Beim Schmelzen mit Ammoniumphosphat werden sie unter Abspaltung von mit Bleipapier leicht nachweisbarem Schwefelwasserstoff zerlegt, und gerade hierbei macht sich der Vorzug des Verfahrens, unter den Bedingungen seiner Ausführung weder oxydativ noch reduktiv zu wirken, geltend.

Herrn Professor Dr. Fr. Hein möchte ich für die freundliche Förderung dieser Versuche herzlichst danken, ebenso den Herren cand. chem. H. J. Mesée, W. Uhlmann und H. Holzapfel für wertvolle experimentelle Hilfe.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Rasche Schwefelbestimmungen in anorganischen Substanzen.

Von

Alfons Schöberl und Hans Senf.

Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg und dem Laboratorium der Firma G. Schuy Nachf. in Nürnberg-Doos.

[Eingegangen am 25. Februar 1938.]

Für manche Zweige der chemischen Industrie sind rasch durchführbare Schwefelbestimmungsmethoden von großer Bedeutung. Vor kurzem haben in dieser Zeitschrift L. M. Jolson, E. J. Djaditschewa und L. B. Ginsburg[1]) eine auf bereits bekannter Grundlage beruhende Schnellmethode zur Bestimmung des Sulfidschwefels mitgeteilt und auf deren Vorteile gegenüber den sonst üblichen Fällungsmethoden hingewiesen. Kurz zuvor wurden von uns selbst gelegentlich der Bestimmung von Schwefel in Sulfiden, Sulfaten, Schwefelkiesen und deren Röstprodukten die gleichen Gesichtspunkte diskutiert[2]). Wir zeigten, daß die von W. Grote und H. Krekeler[3]) für die Analyse schwefelhaltiger organischer Verbindungen benutzte Apparatur auch für die rasche und glatte Bestimmung von Schwefel in gewissen anorganischen Stoffen gut brauchbar ist. Inzwischen sind einige zweckmäßige apparative Veränderungen vorgenommen und neue Schwefelverbindungen der Analyse unterworfen worden.

Nach den früheren Darlegungen beruht die Methode auf dem Abrösten der Substanzen in einem Quarzrohr im Luftstrom und auf der Absorption des entstehenden Schwefeltrioxyds bezw. Schwefeldioxyds in einer besonders konstruierten, gut wirkenden Vorlage mit eingeschmolzenem

[1]) Diese Ztschrft. **110**, 184 (1937). — [2]) H. Senf und A. Schöberl, Angew. Chem. **50**, 338 (1937). — [3]) Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vergl. diese Ztschrft. **94**, 463 (1934).

Glasfilter. Die Vorlage ist so beschaffen, daß auch bei einem lebhaften Luftstrom die hydratisierten SO_3-Teilchen völlig aggregiert werden. Die Verbrennungsprodukte fängt man in einer Wasserstoffsuperoxydlösung auf. Die gebildete Schwefelsäure wird mit Natronlauge titriert. Die Methode bringt eine für den Betrieb nicht unwichtige Zeitersparnis und ist der alten Lungeschen Methode[1]) wesentlich überlegen.

Grote und Krekeler[2]) ließen, um die rückschlagsichere Verbrennung organischer Substanzen zu gewährleisten, in das Quarzrohr zwei Quarzfilterplatten und eine Klarquarzplatte einschmelzen. Der Raum zwischen den beiden Filterplatten stellte den eigentlichen Verbrennungsraum dar. Es zeigte sich nun, daß diese vorbeugende Maßnahme für die Analyse anorganischer Substanzen nicht notwendig ist. Es genügt das einfache Rohr. Grote und Krekeler haben außerdem Rohr und Vorlage mit Schliffen verbunden. Auch diese Schliffverbindung, die wegen der erhöhten Bruchgefahr durch Spannungen und dergl. besonders vorsichtig behandelt werden mußte, ließ sich vermeiden. Das eine Rohrende ist jetzt verjüngt worden und wird mittels eines Gummi- oder Korkstopfens an die Vorlage angeschlossen. Abb. 12 läßt die getroffenen Abänderungen, die eine Verbilligung der Apparatur bedeuten, erkennen.

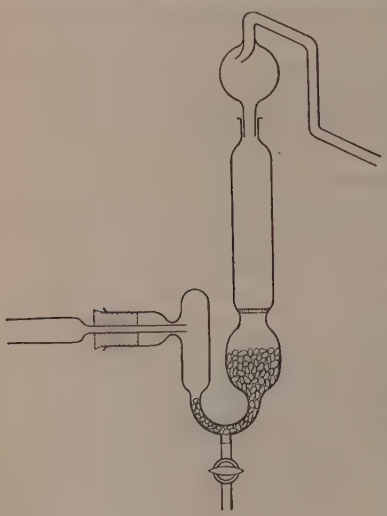


Abb. 12.

Im übrigen ist der Gang der Bestimmung aus der früheren Mitteilung zu ersehen. In einem Abstand von etwa 5 *cm* vom Schiffchen wird das Rohr auf einer Strecke von etwa 8 *cm* auf dunkle Rotglut erhitzt. Die Schwefelsäurenebel fallen aus dem Quarzrohr schwer auf die Glasperlen der Vorlage nieder; ein Zurückschlagen wurde nicht beobachtet. Nach Beendigung der Analyse werden Rohr und Vorlage gut durchgespült.

Mit der abgeänderten Apparatur[3]) wurden zunächst Schwefelbestimmungen in Schwefelkies, Schwefelkiesabbränden und

[1]) Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, S. 469 (1932). — [2]) Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vergl. diese Ztschrft. **94**, 463 (1934). — [3]) Sie wurde in entgegenkommender Weise durch Vermittlung von Herrn Dr. P. H. Prausnitz von dem Jenaer Glaswerk Schott u. Gen. zur Verfügung gestellt.

Schwefeleisen durchgeführt. Tabelle I zeigt, daß die erhaltenen Werte sehr gut mit den in der ursprünglichen Groteapparatur und nach Lunge erhaltenen Zahlen übereinstimmen.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Substanz	% S nach Lunge	% S frühere Apparatur	% S neue Apparatur
1	Stückkies, frei von Cu und Zn	41,26	40,14	40,36*
2		44,59	43,72	43,74*
3	Feinkies	46,45	46,35	46,51
4		46,70	46,66	46,68
5	Stückkies	46,49	46,40	46,34
6		44,17	44,06	44,06
7	Stückkies-Abbrand, frei von Cu und Zn	1,17	0,76	0,71*
8		1,14	0,65	0,64*
9	Feinkies-Abbrand	2,35	2,20	2,10
10		3,01	3,07	2,97
11		1,48	1,30	1,32
12		2,74	2,49	2,53
13	Stückkies-Abbrand	5,46	5,57	5,49
14		6,27	6,20	6,37
15	Schwefeleisen	28,08	28,17	28,22

* Diese Proben enthielten Gips.

Dabei ist nur zu beachten, daß nach der vorliegenden Methode der als Gips vorhandene Schwefel nicht miterfaßt wird. Bei gipshaltigen Stoffen müssen sich also Unterschiede gegenüber den Werten nach Lunge ergeben. Die Sulfide und sulfidischen Erze lassen sich mithin auch hier ohne jede Schwierigkeit quantitativ abrösten und die Abbrände quantitativ fertig rösten.

Nachdem in der ersten Mitteilung schon die Brauchbarkeit der Methode für die Schwefelbestimmung in Sulfaten schwach positiver Metalle durch die Analyse von Kupfer- und Zinksulfat erwiesen worden ist, sind jetzt weiterhin Aluminium-, Mangan- und Kobaltsulfatpräparate untersucht worden. Auch diese Sulfate lassen sich bei Gebläsetemperatur zerlegen. Die Analysendauer beträgt bei normaler Arbeitsweise höchstens 20 min. Die Tabelle II (S. 174) enthält neben den durch Fällung in üblicher Weise ermittelten Werten den durch Abrösten im Quarzrohr gefundenen Gehalt an Schwefel.

Tabelle II.

Versuch Nr.	Substanz	% S	
		Fällung mit Bariumchlorid	neue Apparatur
16	Aluminiumsulfat	14,82	14,83
17	„	14,82	14,83
18	Mangansulfat	17,32	17,11
19	„	17,32	17,11
20	Kobaltsulfat	18,41	18,42
21	„	18,41	18,40

Man erkennt einerseits, daß beide Methoden übereinstimmende Resultate liefern, andererseits ist ohne weiteres verständlich, welch großer Zeitgewinn mit der Vermeidung der umständlichen Bariumsulfatfällung gegeben ist.

Kürzlich wies G. Elteste[1]) auf die Schwierigkeiten eines vollständigen Aufschlusses von Braunkohlenpyrit nach der Methode von G. Lunge[2]) hin. Es können organische Beimengungen nicht vollständig oxydiert werden. Hierin liegt eine weitere Fehlermöglichkeit für die Bariumsulfatfällung, die zu niedrige Werte ergeben kann. Für solche Fälle eignet sich die hier benutzte Methode besonders gut, da beim Abrösten im Quarzrohr eine völlige Verbrennung des organischen Materials gewährleistet ist.

Beiträge zur Manganbestimmung in Silicat-Gesteinen. Das Manganproblem in der Silicatgesteins-Analyse.

IV. Ergänzungen, enthaltend eine neue Methode der Manganoxydation.

Von

Oskar Hackl.

Chemisches Laboratorium der Geologischen Bundesanstalt Wien.

[Eingegangen am 14. Februar 1938.]

Um die am Schluß meiner Arbeit über die Manganbestimmung in Silicatgesteinen[3]) erwähnte Komplikation einer Trübung durch etwa vorhandenes Chlor und deren Beseitigung zu vermeiden, sowie vielleicht auch die Mißfärbung zu verhindern, ohne das gelöste Platin vorher abscheiden zu müssen, wurden Versuche unternommen zur Manganoxydation

[1]) Chem. Ztg. **61**, 880 (1937); vergl. auch die soeben erschienene Mitteilung von R. Fresenius, Chem. Ztg. **62**, 120 (1938). — [2]) Ausführung nach E. Hintz und H. Weber, diese Ztschrft. **45**, 31 (1906). — [3]) Diese Ztschrft. **105**, 199 (1936).

mit anderen Katalysatoren anstatt des Silbersalzes, und zwar durch ein Goldsalz. Versuche mit Goldchlorid (+ Ammoniumpersulfat) ergaben aber ein negatives Resultat, nämlich in schwach schwefelsaurer Lösung Manganfällung, in genügend saurer Lösung hingegen keine Spur von Permanganatbildung, wobei höchstwahrscheinlich das Chlor verhindernd wirkt. Versuche zur Herstellung von Goldsulfat als Katalysator durch Eindampfen von Goldchlorid mit Schwefelsäure schlugen fehl: Entweder die Flüssigkeit war noch Cl-haltig oder es trat bereits Zersetzung unter Goldabscheidung ein.

Nun wurde versucht, metallisches Platin als Kontaktsubstanz neben dem Persulfat zu verwenden:

In einem Reagensglas wurden einige Zehntel-Milligramm Mangansulfat in 15 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wurde mit 1 *ccm* Schwefelsäure (1:1) angesäuert, mit 6 Stückchen reinen Platinblechabfällen (0,5 *cm* Durchmesser) sowie Persulfat versetzt und erwärmt. Erst in der Siedehitze trat, langsamer als bei Silbersalz, allmählich stärker werdend, die Permanganatfarbe auf. Mit einer Platindrahtspirale anstatt der Blechstückchen gab der sonst gleiche Versuch kein Permanganat, auch Platinschwamm und Platinmohr oxydierten nicht. Letztere wären übrigens auch nicht sehr geeignet wegen des schwierigeren Dekantierens, das eine Filtration erfordern würde. Auch Platinquarz gab keine Oxydation.

Aus einem 2 *g* schweren Platinblech von 4 und 6 *cm* Seitenlänge wurde über einem dünnen Reagensglas eine Rolle gemacht und der sonst gleiche Versuch wiederholt, wobei in der Siedehitze die Oxydation begann und in wenigen Minuten verlief. Hingegen gab eine Rolle aus Platindrahtnetz (2 zu 4 *cm*, 20 Maschen/1 *cm*) auch nach mehrere Minuten währendem Kochen kein Permanganat.

Es ist also die Blechform anzuwenden, die ja auch den Vorzug besitzt, daß man sie rasch entfernen und leicht quantitativ abspülen kann.

Versuche, ob das Mangan auf diese Art vollständig oxydiert wird, wurden in folgender Weise ausgeführt: In zwei gleich großen Reagensgläsern wurden je 15 *ccm* einer stark verdünnten Mangansulfatlösung mit je 1 *ccm* verdünnter Schwefelsäure versetzt. Zu der einen Probe wurden dann 5 *ccm* Silbersulfatlösung gegeben, zur anderen 5 *ccm* Wasser und das Platinblech. Beide Proben wurden ferner mit gleich viel Ammoniumpersulfat versetzt und erhitzt: Mit Platin begann die Oxydation erst nahe der Siedehitze und verlief bedeutend langsamer. Nach 1 min langem Kochen, nach welcher Zeit die Oxydation auch durch das Platin vollständig geworden zu sein schien, wurde das Platin entfernt; die colorimetrische Prüfung ergab keinen merklichen Unterschied der Farbstärke, jedoch war der Farbton der Platinprobe deutlich reiner und leuchtender.

Also oxydieren Platin und Persulfat (in chlorfreier Lösung) das

Mangan ebenfalls quantitativ zu Permanganat, und zwar mit sehr reinem Farbton.

Zu entscheiden blieb, ob Chlor hierbei stört. Verdünnte Mangansulfatlösung wurde daher mit Ammoniumchlorid versetzt, so daß ein Teilchen davon mit Silbernitrat deutliche Trübung gab. 10 *ccm* dieser Lösung, mit 1 *ccm* Schwefelsäure (1:1) angesäuert und mit Platinblech und Ammoniumpersulfat im Reagensglas erhitzt, ergaben auch nach längerem Kochen keine Spur von Permanganat.

Eine gleiche Mangansulfatlösung wurde ferner mit so wenig Ammoniumchlorid versetzt, daß eine Probe davon mit Silbernitrat erst nach wenigen Sekunden opalisierte; sie enthielt also eine Chlormenge, wie sie bei Gesteinsanalysen leicht vorkommt. 10 *ccm* dieser Lösung wurden wieder mit 1 *ccm* Schwefelsäure (1:1), Platinblech und Persulfat erhitzt, wobei Permanganat entstand. Diese Färbung wurde verglichen mit jener einer Probe aus 10 *ccm* gleicher, aber chlorfreier Mangansulfatlösung, die ebenso mit 1 *ccm* Schwefelsäure, Platin und Persulfat in gleich großem Reagensglas erhitzt worden war. Dabei zeigte sich, daß die minimale Spur Chlor schon bedeutend abschwächend gewirkt hatte.

Diese Platinmethode ist also nur für sicher völlig chloridfreie Lösungen verwendbar.

Der Gedanke liegt nahe, daß sich diese Abschwächung vielleicht zu einer colorimetrischen Bestimmung von Chloridspuren verwenden ließe.

Anschließend wurde nun untersucht, ob die bei der häufig üblichen Manganbestimmung durch Aufschließen einer Sonderprobe mit Flußsäure und Schwefelsäure verbleibenden Fluorreste auch so schädlich wirken wie Chlorspuren. Da nach vielen Erfahrungen die Vertreibung letzter Fluorreste auch durch wiederholtes Eindampfen mit Schwefelsäure nur schwer gelingt, so war diese Frage für die Anwendbarkeit dieser häufig empfohlenen Methode von großer Bedeutung. Es zeigte sich durch ganz ähnliche Versuche, wie sie bezüglich des Chlors, jedoch mit und ohne Zusatz von 1 Tropfen Flußsäure (30%ig), durch Oxydation mit Silbersulfat und Persulfat durchgeführt wurden, daß sogar im Colorimeter kein merklicher Unterschied der fluorhaltigen und fluorfreien Proben vorhanden war. Diese Reaktion ist also jedenfalls viel unempfindlicher für Fluor als für Chlor.

Ferner wurde untersucht, ob bei Oxydation durch metallisches Platin und Persulfat gelöstes Platin stört, ähnlich wie bei Silbersalz und Persulfat: Zu diesem Zweck wurden 3 *g* Kalium- und 4 *g* Natriumpyrosulfat 5 Stdn. lang im Platintiegel geschmolzen; die Schmelze wurde in 90 *ccm* Wasser gelöst, die Lösung mit 12 *ccm* Schwefelsäure (1:1) und 2 *ccm* Mangansulfatlösung (= 0,2 *mg* MnO) versetzt; das Ganze wurde nach gutem Mischen halbiert. Die eine Hälfte wurde dann mit 0,5 *g*

Ammoniumpersulfat versetzt, ein kleiner Platintiegel wurde als Kontaktsubstanz eingelegt; darauf wurde die Lösung erhitzt; die andere Hälfte unter Zusatz von 0,5 *g* Kaliumpersulfat wurde genau ebenso behandelt. In beiden Fällen begann die Oxydation zu Permanganat erst bei höherer Temperatur von etwa 85° C und erreichte in wenigen Minuten weiteren Erhitzens bis etwa 95° ihr Maximum. Beide Lösungen waren vollkommen gleich stark und rein gefärbt ohne Trübung. Von einer reinen Permanganat-Vergleichslösung (2,0 *mg* MnO in 100 *ccm*) wurden 5,0 *ccm* (= 0,1 *mg* MnO) auf 50 *ccm* verdünnt, womit der gleiche Gehalt gegeben war wie bei den zwei Probelösungen; der Vergleich ergab denselben Farbton und die gleiche Stärke. Die colorimetrische Bestimmung auf Grund der Oxydation durch Platin ist also richtig. Daraus ist aber auch ersichtlich, daß die geringe Gelbfärbung vom gelösten Platin diese Bestimmung sogar sehr kleiner Mengen Mangan nicht merklich beeinflußt.

Die mit Ammoniumpersulfat oxydierte Probe wurde dann gekocht, wobei nach $^1/_4$ Stde. völlige Entfärbung (bis auf den Rest schwacher Gelbfärbung) eintrat. Bei der mit Kaliumpersulfat oxydierten Lösung war nach dem Stehen über Nacht deutliche Abschwächung eingetreten gegenüber der reinen Permanganat-Vergleichslösung.

Versuche zur Klärung der Frage, ob bei metallischem Platin als Kontaktsubstanz und dieser hohen Oxydationstemperatur sowie dem verwendeten Säuregehalt (7½%) das Titan vom Persulfat mitoxydiert wird, wurden in folgender Weise durchgeführt:

15 *ccm* Schwefelsäure (1:1) und 10 *ccm* Titansulfatlösung (1 *mg* TiO_2 in 1 *ccm*, also normalem Gehalt der Gesteine entsprechend) wurden auf 100 *ccm* verdünnt; dann wurde 1 *g* Kaliumpersulfat zugesetzt, ein kleiner Platintiegel eingelegt und erhitzt. Schon nach 2—3 min trat bei 95° deutliche Gelbfärbung ein, die sich rasch verstärkte und die Mangancolorimetrie stark gestört hätte.

Ein gleicher Versuch mit 5% Säure, bei dem 5 min lang bei 95° erhitzt wurde, gab keine Spur einer Gelbfärbung. Als aber hierauf noch einige Minuten lang schwach gekocht wurde, trat geringe, sich bald verstärkende Gelbfärbung ein.

Wegen des Gehaltes an Titan ist also die Verwendung von 5% Säure noch unschädlich; es darf aber nicht darüber hinausgegangen und höchstens 5 min lang bei 90—95° erhitzt werden. Damit wird aber die Frage aufgeworfen, ob diese 5% Säure genügen, um das Mangan auf diese Art vollständig und klar zu oxydieren. Zur Klärung wurden 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) und 2 *ccm* Mangansulfatlösung (0,2 *mg* MnO) auf 100 *ccm* verdünnt und halbiert. Die eine Hälfte wurde mit 0,5 *g* Kaliumpersulfat und einem Platintiegel erhitzt, wobei auch nach 10 min langem Kochen keine Oxydation und keine Trübung eintrat, sondern nur eine minimale Spur Permanganat entstand, die bloß bei Vergleich mit Wasser merklich

wurde. Als zur zweiten Hälfte noch 1 *ccm* stärkerer Mangansulfatlösung (= 1 *mg* MnO) zugegeben wurde, trat beim Erhitzen mit Kaliumpersulfat und dem Platintiegel bei 90—95° keine Oxydation zu Permanganat ein, wohl aber braune Trübung und dann starke Manganfällung.

Bei dem Säuregehalt, bei dem Mangan auf diese Art mit metallischem Platin und Persulfat gut zu Permanganat oxydierbar ist, wird also auch schon Titan oxydiert. Ermäßigt man den Säuregehalt so weit, daß letzteres sicher vermieden ist, so wird auch Mangan nicht mehr glatt oxydiert.

Es war noch die Möglichkeit zu prüfen, ob die bei den letztbeschriebenen Versuchen ausgebliebene Permanganatbildung in den früheren gelungenen Fällen vielleicht nicht auf den eingelegten Platintiegel, sondern auf das gelöste Platin zurückzuführen ist. Es wurden deshalb Versuche mit Pyrosulfatschmelzen aus Platintiegeln gemacht, um festzustellen, ob das dabei gelöste Platin im Verein mit dem Persulfat allein zur Oxydation genügt. Von zwei gleichzeitig ausgeführten Schmelzen I und II mit je 3 *g* Kalium- und 4 *g* Natriumpyrosulfat von 5 Stdn. Dauer in zwei mittleren Platintiegeln wurde I in 90 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) unter Erwärmen gelöst, der Tiegel entfernt, die Lösung gekühlt und halbiert. Zu der einen Hälfte wurden 2 *ccm* Mangansulfatlösung (= 0,2 *mg* MnO) gegeben, ferner 0,5 *g* Kaliumpersulfat und unter Einsetzen des Thermometers erhitzt. Erst nach mehr als 5 min langem Erwärmen bei 95° C zeigte sich deutlicher Beginn einer unreinen Färbung, die sich aber auch nach 15 min langem weiteren Erhitzen bei dieser Temperatur nicht wesentlich verstärkte. Das gelöste Platin genügt also bei diesem Säuregehalt von rund 6% nicht zur Oxydation.

Die andere Hälfte der Lösung wurde nach Zugabe von 2 *ccm* obiger Mangansulfatlösung noch mit 2,5 *ccm* Schwefelsäure (1:1) und 0,5 *g* Kaliumpersulfat versetzt und auf 97—98° erhitzt, wobei sogar nach 5 min keine Spur einer Permanganatfärbung entstand. Bei diesem höheren Säuregehalt von etwa 9% gelingt die Oxydation durch das gelöste Platin also überhaupt nicht mehr.

Zur Bestimmung der bei solcher Schmelze gelösten Platinmenge wurde nach Vereinigung beider Hälften das Platin heiß mit Schwefelwasserstoff gefällt, wobei sich 8,6 *mg* Platin ergaben. Der Tiegel war auch deutlich sichtbar angegriffen, am stärksten in Form eines Ringes dort, wo der Rand der Oberfläche der Schmelze war.

Die Schmelze II wurde in 100 *ccm* Wasser gelöst und dann kalt die schwach gelbe Färbung verglichen mit einer Titan-Standardlösung (1 *ccm* der 10fach verdünnten Titan-Standardlösung, also 0,1 *mg* TiO_2 entsprechend, mußte mit 30—35 *ccm* Wasser verdünnt werden). Daraus ergibt sich ein Fehler von 0,3 *mg* TiO_2, denn um diesen Betrag würde das colorimetrisch bestimmte Titan infolge der Platinfärbung zu hoch gefunden werden. Das ist eine Menge (entsprechend 0,03% TiO_2), die hier

normalerweise keine Rolle spielt. Überdies besteht die begründete Vermutung, daß dieser Fehler in Wirklichkeit noch wesentlich kleiner ist. Denn der Angriff des Platintiegels ist im praktischen Fall (vielleicht infolge einer Schutzwirkung durch das Eisen- oder Aluminiumoxyd) bedeutend kleiner, wie sich aus den dabei erhaltenen geringeren Platinmengen ergibt. Und übrigens wird ja dieser kleine Fehler bei meiner Methode vollständig ausgeschaltet durch die Ausfällung des Platins. Auch bei dem amerikanischen Verfahren der Bestimmung von Eisen und Titan in dieser Reihenfolge wird das Platin bei der Eisenreduktion durch Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Die eine Hälfte der Lösung dieser Schmelze II wurde mit 1 *ccm* Phosphorsäure versetzt und mit der zweiten Hälfte verglichen. Es zeigte sich keine Abschwächung der geringen Platinfärbung, auch nicht nach weiterem Phosphorsäurezusatz. Diese Beobachtung bestätigt, daß es sich nicht um eine Eisenfärbung handelt.

Aus beiden vereinigten Hälften wurde das Platin mit Schwefelwasserstoff gefällt und bestimmt; dabei wurden 11,2 *mg* Platin festgestellt.

Das Resultat dieser Untersuchungen ist folgendes: Die Oxydation des Mangans zu Permanganat durch Persulfat und metallisches Platin hat den Vorteil, daß sie kein fremdes Schwermetall einführt wie das Verfahren mit Silbersalz. Es kann dort empfohlen werden, wo kein Titan vorhanden ist. Für Silicat-Gesteinsanalysen ist das Verfahren aus diesem Grunde nicht anwendbar, sondern in diesem Fall sollte meine systematisch untersuchte und praktisch erprobte Silbersulfat-Kaliumpersulfatmethode, die bereits eingehend beschrieben worden ist[1]), benutzt werden.

Zur Fällung des Zinks als Zink-Salicylaldoxim.

Von

Th. G. Pearson[2]).

[Eingegangen am 26. Januar 1938.]

F. Ephraim[3]) hat eine Reihe von Metallverbindungen des Salicylaldoxims dargestellt, darunter auch diejenigen von Kupfer, Nickel und Zink. Diese Kupfer- und Nickelverbindungen haben analytische Verwertung gefunden[4]), und im Hinblick auf die Häufigkeit, mit der Zink

[1]) Diese Ztschrft. **105**, 81, 182, 320 (Berichtigung) (1936); **110**, 401 (1937). — [2]) Aus dem Englischen übersetzt von Elisabeth Egenolf. — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 1928 (1930); **64**, 1215 (1931); vergl. diese Ztschrft. **83**, 144 (1931); **91**, 369 (1933). — [4]) Kupfer: F. Ephraim, a. a. O. S. Astin und H. L. Riley, Journ. Chem. Soc. (London) 1933, S. 314. — Kupfer und Nickel: H. L. Riley, Journ. Chem. Soc. (London) 1933, S. 895.

zusammen mit diesen Metallen in handelsüblichen Legierungen vorkommt, hielt H. F. Harwood es für erwünscht, zur Bestimmung dieses Elementes dasselbe Reagens anzuwenden, besonders da es sich zeigte, daß allein schon durch die Einstellung einer bestimmten Wasserstoff-Ionen-Konzentration die Abtrennung erreicht werden konnte. Im Gegensatz zu der Angabe, daß Zinksalze mit Salicylaldoxim keine Fällung ergeben[1]), wurde gefunden, daß aus wäßrigen Lösungen, deren p_H-Wert zwischen 7 und 8 liegt, Zink-Salicylaldoxim quantitativ ausfällt. Die Fällung ist jedoch unvollständig und kann sogar ganz ausbleiben, wenn Salze, besonders Ammoniumsalze, anwesend sind. Dies ist offenbar die Erklärung für die Behauptung von H. L. Riley.

Bei der Fällung von Nickel in Gegenwart von Zink nach der Aldoximmethode genügt es nicht — wenn nicht genügend Ammoniumsalze anwesend sind, um die Ausfällung der Zinkverbindung zu verhindern — die Lösung „eben sauer" zu machen, wie es in der Literatur empfohlen wird, sondern der p_H-Wert muß genau auf 6,5 eingestellt werden. Bei diesem p_H-Wert ist die Fällung der Nickelverbindung vollständig, während die Zinkverbindung gerade oberhalb dieser Wasserstoff-Ionen-Konzentration auszufallen beginnt. Zweckmäßig ist die Anwendung von Ammoniumacetat.

Während Zink-Salicylaldoxim in Säuren, Laugen und neutralen Salzlösungen leicht löslich ist, löst es sich in Wasser sehr wenig, und zwar mit alkalischer Reaktion. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß der unlösliche innere Komplex leicht in einen löslichen Komplex des Zinksalzes und des Salicylaldoxims übergeht.

Ausführung der Versuche.

Eine Lösung von Zinksulfat (enthaltend 0,03 *g* Zn) wurde mit einem geringen Überschuß einer 1%igen Lösung von Salicylaldoxim (15 *ccm*) versetzt. Die Lösung blieb klar; sobald aber der p_H-Wert durch Zusatz von verdünnter Lauge auf 6,5 eingestellt wurde, begann die Fällung und wurde bei weiterem Laugenzusatz bei einem zwischen 7 und 8 liegenden p_H-Wert vollständig. Darüber hinaus trat wieder Auflösung ein, die beim p_H-Wert 8,5 vollständig war. Der weiße krystalline Niederschlag von Zink-Salicylaldoxim kann mit Wasser gewaschen werden, da er darin fast völlig unlöslich ist. Man trocknet ihn entweder im Vakuumexsiccator oder bei 80°. (Es wurde gefunden: Zink 19,45%, berechnet: 19,41%.) Oberhalb dieser Temperatur zerfällt das Produkt, und bei schwacher Rotglut bleibt nur Zinkoxyd übrig, wie die nachstehenden Zahlen erkennen lassen.

---

[1]) H. L. Riley, a. a. O.

Gewicht *g*	0,1220	0,1214	0,1180	0,1165	0,0750	0,0290
Behandlung	5 Stdn. bei 80°	3 Stdn. bei 90°	3 Stdn. bei 100°	3 Stdn. bei 110°	3 Stdn. bei 140°	zu schwacher Rotglut erhitzt

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{12}O_4N_2Zn$. 0,1220 *g* $C_{14}H_{12}O_4N_2Zn$ sollten 0,0281 *g* ZnO ergeben.

Nach der angegebenen Methode dargestelltes Zink-Salicylaldoxim ist ein weißer krystalliner Körper, der sich in Wasser sehr wenig zu einer schwach alkalischen Lösung (Phenolrot) löst, schwach löslich ist in Alkohol, Benzol, Aceton und Äther, wesentlich mehr dagegen in Chloroform.

Um die Vollständigkeit der Fällung zu prüfen, wurden Standard-Zinklösungen bereitet durch Auflösen einer entsprechenden Menge von reinem umkrystallisierten Zinksulfat in destilliertem Wasser; der wirkliche Zinkgehalt wurde kontrolliert durch Fällung als Zinkammoniumphosphat aus abgemessenen Anteilen der gepufferten Lösungen[1]).

Die Fällung als Zink-Salicylaldoxim wurde ausgeführt durch Zugabe von 1%iger Salicylaldoximlösung in einem Überschuß von 50% zu einem gemessenen Anteil der Lösung. Außerdem wurden einige Tropfen Phenolrot und so viel verdünntes Ammoniak oder besser 0,1 n-Natronlauge zugesetzt, daß der Indikator eine bleibende blaßrote Färbung zeigte. Der Niederschlag wurde über Nacht stehen gelassen, dann in einen Glasfiltertiegel Nr. 3 filtriert, mit kleinen Anteilen kalten Wassers gewaschen und 5 Stdn. lang bei 80° getrocknet.

Die in Tabelle I mitgeteilten Ergebnisse zeigen die erreichbare Genauigkeit an.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Volumen der Lösung *ccm*	$ZnC_{14}H_{12}O_4N_2$ *g*	Entsprechend Zn *g*	Zink, bestimmt als $ZnNH_4.PO_4$ *g*
1	300	0,4286	0,08303	0,08273
2	150	0,1231	0,02384	0,02385
3	200	0,1227	0,02377	0,02378
4	100	0,0122	0,00236	0,00238
5	100	0,0120	0,00232	0,00238
6	100	0,0059	0,00114	0,00128
7	100	0,0050	0,00096	0,00128

[1]) T. R. Ball und M. S. Agruss, Journ. Americ. Chem. Soc. 52, 120 (1930); vergl. diese Ztschrft 87, 375 (1932).

Die zu niedrigen Werte, die mit kleinen Zinkmengen gefunden wurden, können zurückzuführen sein a) auf eine unvollständige Abscheidung des krystallinen Niederschlags, b) auf Abscheidung an den Wänden des Becherglases, von denen der Niederschlag nur schwer zu entfernen ist, und c) auf geringe Löslichkeit des Niederschlages selbst in kaltem Wasser.

Es zeigte sich bald, daß die Fällung in genau neutralisierten Lösungen unvollständig war, wenn verhältnismäßig kleine Mengen von Salzen zugegen waren (Tabelle II).

Tabelle II.
Volumen der Lösung während der Fällung: 250 *ccm*.
Zink berechnet: 0,02236 *g*.

Versuch Nr.	Zusatz an Salzen	Zink, gefällt als $ZnC_{14}H_{12}O_4N_2$ *g*
9	—	0,02234
10	5 *g* $CH_3.COONa$ . .	0,02053
11	10 *g* $CH_3.COONa$ . .	0,01713
12	10 *g* Na_2SO_4.	0,00992
13	10 *g* Na_2SO_4.	0,00995
14	10 *g* NH_4Cl	—
15	10 *g* $CH_3.COONH_4$ . .	—

Um genauere Unterlagen über die Ursache dieser Löslichkeit zu erhalten, wurden Anteile von je 0,1 *g* frisch gefälltem ausgewaschenen Zink-Salicylaldoxim in je 100 *ccm* von fast gesättigten neutralen Lösungen (Phenolrot: blaßrote Färbung) von Natriumchlorid, -sulfat und -acetat eingerührt. In jedem Fall wurde die Lösung alkalisch (Phenolrot: violette Färbung), und es waren 1—2 *ccm* 0,1 n-Salzsäure nötig, um sie wieder zu neutralisieren. Außerdem wurde beobachtet, daß sogar beim Einrühren des Materials in reines Wasser eine schwache Alkalität entwickelt wird (Methylrot: blaßrote Färbung).

Zusammenfassung und Schlußfolgerung.

Die elegante Methode der quantitativen Trennung von Kupfer, Nickel und Zink mit Hilfe von Salicylaldoxim durch genaues Einstellen des p_H-Wertes der Lösungen versagt beim Zink erstens wegen der Löslichkeit der Zinkverbindung in Wasser und besonders in wäßrigen Salzlösungen, zweitens wegen des äußerst engen p_H-Bereiches, innerhalb dessen die Fällung vollständig ist.

Über die Trennung des Magnesiums von Kalium und Natrium mit „Triton B".

Von

Tadeusz Krokowski.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Universität Posen.

[Eingegangen am 10. Februar 1938.]

Die Trennung des Magnesiums von Kalium und Natrium mit Bariumhydroxyd ist bei Anwendung der gewöhnlich in der qualitativen Analyse gebrauchten Methode ziemlich langwierig und umständlich.

Die Löslichkeit des Magnesiumhydroxydes, die nach neueren Angaben bei 25^0 $4{,}6.10^{-4}$ Mol/1 l beträgt[1]), kann man durch Vergrößern der Hydroxyl-Ionen-Konzentration mittels starker Basen, wie dies N. A. Tananajew und J. D. Frolow[2]) angeben, bedeutend herabsetzen. W. Herz und K. Drucker[3]) haben bei Fällung des Magnesiums mit Dimethylamin und Guanidin befriedigende Resultate erhalten. W. Herz[4]) wendete auch zur Trennung des Magnesiums Tetramethylammoniumhydroxyd an, das bekanntlich eine sehr starke Base ist, empfahl aber das Verfahren nicht, weil die Niederschläge sehr gelatinös und schlecht auszuwaschen waren. Gunhild Hemming[5]) empfiehlt von verschiedenen organischen Basen, die sie zur Trennung des Magnesiums von Kalium und Natrium anwendete, nur Dimethylamin, Guanidin und Piperidin.

Ausgangsmaterial.

Der allgemeinen Anwendung organischer Basen in der qualitativen Analyse stand bislang ihr hoher Preis im Wege. Unlängst erschien im Handel das Präparat Triton B[6]), dessen Preis nicht sehr hoch ist. Nach der Angabe der genannten Firma ist es eine Lösung der quaternären Ammoniumbase, deren Molekulargewicht im Mittel 170 beträgt. Das für diese Versuche angewendete Material stellte eine gelbe, stark bittere Flüssigkeit dar. Ihr spezifisches Gewicht wurde bei 20^0 zu 1,0579 g und ihre Normalität zu 2,5 n gefunden. Beim Abdampfen auf dem Wasserbad bekommt man eine dunkelgelbe, schwer bewegliche Flüssigkeit. Nach einjährigem Aufbewahren im Laboratorium in einer gewöhnlichen Glasflasche hinterläßt das abgedampfte und geglühte Präparat einen Rück-

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., III. Ergänzungsband, S. 508 (1935). — [2]) Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 609 (1934); vergl. diese Ztschrft. **109**, 436 (1937). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **26**, 347 (1901); vergl. diese Ztschrft. **41**, 697 (1902). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **27**, 310 (1901); vergl. diese Ztschrft. **41**, 698 (1902). — [5]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **130**, 333 (1923); vergl. diese Ztschrft. **63**, 456 (1923). — [6]) Triton B wurde von der Firma Röhm und Haas in Philadelphia (U. S. A.) zum Preis von 1 $ je 1 *kg* bezogen.

stand von 0,23 *g* je Liter. Triton B verdrängt beim Destillieren einer Ammoniumchloridlösung das Ammoniak vollständig, da beim Titrieren des Destillates, das mit Triton B sowie mit Natronlauge erhalten wird, analytisch gleiche Mengen Ammoniak gefunden werden.

Versuche.

Um die Brauchbarkeit der erwähnten organischen Base zur Fällung und Trennung des Magnesiums von Kalium und Natrium nachzuweisen, wurde Magnesiumhydroxyd durch Eintropfen von Triton B in die Lösung von $MgSO_4.7\,H_2O$ (pro analysi) von bekannter Konzentration bei Siedehitze gefällt. Die Mischung wurde einige Minuten unter fortwährendem Umrühren gekocht, der Niederschlag von Magnesiumhydroxyd nach ziemlich raschem Absitzen abfiltriert und zweimal mit destilliertem Wasser auf dem Filter gewaschen. Bei den Versuchen wurde die Magnesiumsalzlösung mit einem Überschuss an Base von 5%, 25% und 50% über die Menge, die durch die Reaktion benötigt wird, versetzt. Das Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingeengt, bis zur Trockne verdampft, die organische Substanz verbrannt und bis zum Weißwerden des Rückstandes geglüht. Der Rückstand wurde mit einigen Tropfen konz. Salzsäure befeuchtet, in wenig Wasser gelöst und vom nichtverbrennbaren Rest abfiltriert. In diesem Filtrat wurde das Magnesium entweder nach B. Schmitz[1]) mit Dinatriumphosphat oder nach Richard Berg[2]) mit 8-Oxychinolin bestimmt. In der Tabelle I sind einige Resultate zusammengestellt.

Tabelle I.

Bestimmung des Magnesiums im Filtrat nach Fällung von Magnesiumhydroxyd mit Triton B.

Volumen der Lösung *ccm*	Mg in der Lösung *g*	Überschuß der Base %	Konzentration der Base im Filtrat	Gefunden Mg im Filtrat *g*	Bestimmungsmethoden
50	0,0992	5	0,008 n	0,0002	Nach Schmitz.
50	0,0992	25	0,04 n	0,0001	„ „
50	0,0992	50	0,08 n	0	Weder mit Na_2HPO_4 noch mit Oxychinolin ein Niederschlag.
150	0,1480	5	0,004 n	0,0005	Mit Oxychinolin.
150	0,2976	25	0,04 n	0,0001	„ „

Ein 5%iger Überschuß an Base ist zu klein für die vollständige Fällung des Magnesiums. Ein Überschuß von 25% dagegen scheint für die

[1]) Diese Ztschrft. **65**, 46 (1924/25). — [2]) Diese Ztschrft. **71**, 23 (1927).

Zwecke der qualitativen Analyse ausreichend zu sein. Bei der Anwendung eines 50%-Überschusses ist die Fällung quantitativ, und man kann im Filtrat weder mit Phosphorsalzen noch mit Oxychinolin Magnesium nachweisen.

Um die Anwendbarkeit der Methode zur qualitativen Bestimmung des Magnesiums zu prüfen, wurden folgende Versuche durchgeführt. Aus drei gesonderten 10%igen Lösungen von $MgSO_4.7\,H_2O$, KCl und NaCl wurden je 5 *ccm* abpipettiert und mit 10 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt. Die Konzentration an Magnesium in dieser Mischung war also 0,2%. Diese Mischung wurde wie vorher bei Siedehitze mit 3 *ccm* Triton B versetzt, was einem 50%igen Überschuss entspricht, und dann weiterhin wie oben behandelt. Es sei hier hervorgehoben, daß Triton B vor der Prüfung auf Kalium und Natrium vollständig durch Glühen zerstört werden muß, weil es mit Dikaliumdihydropyroantimonat und Überchlorsäure in Wasser unlösliche Verbindungen bildet. Der Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und abfiltriert. Im Filtrat war Magnesium nicht nachweisbar, die Fällung war also vollständig. Kalium und Natrium wurden im Filtrat wie gewöhnlich nachgewiesen.

In einem zweiten Versuch wurden die gleichen Lösungen wie vorher, aber mit einem Zusatz von 0,5, 1, 2, 4 und 6 *g* von trocknem Ammoniumchlorid hergestellt. Zu diesen Lösungen wurde in der Kälte so viel Triton B zugesetzt, daß eine deutliche Trübung von ausfallendem Magnesiumhydroxyd entstand, und dann noch etwa $^1/_3$ der zuvor gebrauchten Menge der Base zugegeben[1]). Weiterhin wurde die Lösung im geräumigen Becherglas durch Kochen auf die Hälfte eingeengt, wodurch alles Ammoniak verjagt wurde. Darauf wurde unter weiterem Kochen so viel Triton B zugegeben, daß sich kein Niederschlag mehr bildete, und als Überschuß noch die Hälfte der den Niederschlag bildenden Menge. Die Mischung wurde einige Minuten unter ständigem Umrühren gekocht und der Niederschlag, ohne ein Absitzen abzuwarten, sofort abfiltriert. Es ist nicht ratsam, am Anfang das ganze Quantum der Base, das zur Zerstörung des Ammoniumsalzes und zur Fällung des Magnesiums nötig ist, zuzugeben und erst dann zu kochen, weil beim Kochen des Becherinhaltes mit dem gallertartigen Niederschlag von Magnesiumhydroxyd starkes Werfen eintritt. Das Filtrat wurde jetzt in einer Porzellanschale auf einer ziemlich kleinen Flamme verdampft und sodann bis zum Weißwerden des Rückstandes geglüht. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, abfiltriert und auf Magnesium geprüft. In allen analysierten Proben war keine Spur von Magnesium mit Oxychinolin nachweisbar. In gesonderten Proben wurden Kalium und Natrium mit Überchlorsäure und Dikaliumdihydropyroantimonat nachgewiesen.

[1]) Man muß auf 1 *g* Ammoniumchlorid je 9 *ccm* Triton B der Lösung zufügen, um sämtliches Ammoniak zu verjagen.

Die Methode kann also mit Erfolg zur qualitativen Analyse angewendet werden. Sie vermeidet viele umständliche Operationen und bedeutet insbesondere eine erhebliche Zeitersparnis. Nach der gewöhnlichen Methode benötigt man z. B. vom Augenblick der Ausfällung der Erdalkalimetalle an bis zur vollständigen Ausführung der Analyse 2 Stdn., nach dieser neuen Methode dagegen nur 1 Stde., da das langwierige Abdampfen und Ausglühen nur einmal vorkommt.

Herrn Professor Dr. S. Glixelli, dem Leiter des Institutes für allgemeine Chemie der Universität Posen, spreche ich meinen besten Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge.

Zusammenfassung.

1. Bei der Anwendung eines Überschusses der starken quaternären organischen Base, die unter dem Namen Triton B durch die Firma Röhm und Haas in Philadelphia (USA.) zu ziemlich niedrigem Preis in den Handel gebracht wird, kann man das Magnesium als Hydroxyd vollständig fällen und so von Kalium und Natrium trennen.

2. Nach Entfernung der Ammoniumsalze eignet sich die Methode zur qualitativen chemischen Analyse der Mischungen von Magnesium-, Kalium- und Natriumsalzen.

3. Beim Gebrauch größerer Mengen von Triton B kann auch Magnesium bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen gefällt und dadurch der Gang der qualitativen Analyse bedeutend vereinfacht werden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Gehring. R. Klockmann. H. Brückner.

Literatur. H. Dingler, Die Methode der Physik. 422 Seiten. Verlag von Ernst Reinhardt, München 1938. Preis geb. RM. 13.—.

Nach dem Verfasser besteht das Wesen aller Wissenschaft in der Schaffung von Sicherheit. Die Wissenschaft will die Sicherheit, daß sie Aussagen machen kann, die für alle Zeiten und überall „richtig" sind und gelten. Diese Definierung des Begriffes Wissenschaft durch die Griechen ist im letzten Jahrhundert nicht genügend beachtet worden, und der Verfasser bemüht sich nun, diese Sicherheit für das Gebiet der Physik zu begründen. Dadurch, daß „Aussagen" gefunden werden, welche „unbekümmert" gemacht werden können, gelingt es, das ganze Gebäude der exakten Wissenschaft mit der erstrebten absoluten Sicherheit aufzubauen. Diese Sicherheit ist dann gegeben, wenn ein Beweisverfahren besteht, das so geschaffen ist, daß es jeden Augenblick wieder von neuem durchgeführt werden kann und dann zum gleichen Ziele führt. Es wird also die zeitlose Fundierung von Aussagen der historischen gegenüber-

gesetzt, die seit dem 19. Jahrhundert in den Vordergrund getreten ist. Das vorliegende Buch des Verfassers beschäftigt sich nun damit, ob und wo zeitlose Fundierung möglich ist; dafür soll die genaue Begründung aus dauernden, immerbestehenden Gründen geliefert werden.

Beim ersten Fundament aller strengen oder systematischen Methodik im Sinne des Verfassers geht dieser nicht von dem bekannten „Problem des Ursprunges" aus, sondern es wird ein „Handlungsziel" aufgestellt, da alle Methodik von auszuübenden Handlungen spricht. Der freie Wille hat allerdings nur an einer einzigen Stelle, und zwar am allerersten Ausgangspunkt des Systems seinen Platz. Alles weitere unterliegt von da ab nicht mehr einer freien Wahl, sondern ist durch diese erste Zielsetzung gebunden, die Folge von ihr ist. Nach dem Verfasser zeigt sich daraus, wie die aus der freien Willenssetzung fließende Methodik dennoch zu absoluten Methoden führen kann. Allerdings müssen hierfür gewisse Fähigkeiten, sogenannte „Grundfähigkeiten" vorhanden sein, die „unhintergehbar" sind. Mit dieser Konstatierung befindet sich die systematische Methodik außerhalb jedes erkenntnistheoretischen Zweifels, sie hat vielmehr absolut gesicherten und unangreifbaren Boden unter den Füßen.

Von diesen Gedanken ausgehend werden nun im Sinne des eindeutig-methodischen Systems unter anderem besprochen die Zahl, der Raum, die Geometrie, die Bewegung und die Kräfte. Es folgen dann die umfangreichen Kapitel Axiomatisierung mit den Unterteilungen Systemlehre, Bestimmungslehre und Hypothesenlehre und das Kapitel über den Fortschritt der Physik. In diesem Kapitel werden auch chemische Probleme erörtert, wie denn vielfach der Begriff Physik für die gesamte exakte Naturforschung überhaupt benutzt wird. Im einzelnen werden besprochen die stöchiometrischen Gesetze und die Chemie als Teil des eindeutig-methodischen Systems.

Das Buch wendet sich nach dem Schlußwort des Verfassers an Leser, „welche die geistige Freiheit besitzen, auf das Ganze zu schauen und die großen Leitlinien in ihrer unverbrüchlichen Notwendigkeit und Geradlinigkeit zu erkennen." A. Gehring.

Glaselektroden. Die wechselnde Helligkeit, mit der eine Photozelle durch den Spiegel eines mehr oder weniger stark abgelenkten Galvanometers beleuchtet wird, ermöglicht eine Relaiswirkung auf optischem Wege, die wegen ihrer Empfindlichkeit gerade für die minimalen Stromstärken in der potentiometrischen Meßtechnik geeignet erscheint. Vorrichtungen nach diesem Prinzip, die entweder die unmittelbare Anzeige von Elektrodenpotentialen oder ihre mechanische Registrierung oder auch eine selbsttätige p_H-Einstellung durch den Photostrom bezwecken, sind bereits mehrfach im Schrifttum vorgeschlagen worden[1]). Aus welchem Grunde hierfür in erster Linie Glaselektroden

[1]) Z. B. P. Wulff, Physik. Ztschrft. **37**, 269 (1936); vergl. diese Ztschrft. **111**, 18 (1937/38); K. Schwabe, Ztschrft. f. Elektrochem. **42**, 147 (1936); vergl. diese Ztschrft. **111**, 96 (1937/38); Wochenbl. f. Papierfabrik. Sonder-Nr. 24 (1936); D. A. Mac Innes und L. G. Longsworth, Trans. electrochem. Soc. **71**, 73 (1937); vergl. hierunter S. 188.

in Frage kommen, ist bereits in einer dieser Arbeiten[1]) ausführlich dargelegt worden.

F. Müller und W. Dürichen[2]) beschreiben ein solches photoelektrisches Relais in Verbindung mit einer bereits früher von ihnen verwendeten Röhrenschaltung[3]) (bezüglich der auf die angeführte Originalstelle verwiesen sei). Das Potential einer in die Meßflüssigkeit eintauchenden, mit Pufferlösung gefüllten Glaselektrode bringt ein Lichtzeigergalvanometer[4]) so lange zum Ausschlagen, bis die Meßflüssigkeit durch Zulaufenlassen von Säure bezw. Lauge auf den p_H-Wert der Innenfüllung gebracht ist. Vor dem Galvanometerspiegel ist eine Sperrschichtphotozelle in der Weise angebracht, daß sie gerade in der Nullstellung des Galvanometers vom Lichtstrahl getroffen wird. Der hierdurch erzeugte Photostrom ist gegenüber dem primären Galvanometerstrom ohne weiteres um das Mehrhundertfache verstärkt und würde deshalb bei geeigneter weiterer Relaisverstärkung genügen, die (vorher geöffneten) Absperrhähne für die Zulaufbüretten zu schließen, wodurch auf einfachstem Wege eine automatische p_H-Einstellung auf jeden gewünschten Wert erzielt werden kann. Es erscheint aber auch möglich, die photoelektrische Verstärkung selbst durch entsprechend hohe Lichtintensität, Verbesserung der Optik und dergl. noch um Größenordnungen weiter zu treiben. Die Vorrichtung arbeitet zufriedenstellend und erscheint einer vielseitigen Anwendung fähig.

D. A. Mac Innes und L. G. Longsworth[5]) entwickeln eine neue Elektrodenform, die eine Verbesserung der von D. A. Mac Innes und D. Belcher[6]) angegebenen Bauform darstellt. Von Interesse ist eine Reihe von Beobachtungen und Bemerkungen der Verfasser über *grundsätzliche* Fragen der Meßtechnik.

Als *Glassorte* hat sich am besten die unter dem Namen Corning Glas 015 bekannte Mischung von der Zusammensetzung: 22% Na_2O + 6% CaO + 72% SiO_2 bewährt. Sie besitzt einen niedrigen Schmelzpunkt, der zwar durch Änderungen in der Zusammensetzung stark beeinflußt wird, ohne daß sich jedoch solche Änderungen auch in der Brauchbarkeit zur p_H-Messung besonders bemerkbar machen. In dieser Beziehung sind Schwankungen von 0,5% ohne Einfluß. Untersuchungen über die *p_H-Abhängigkeit der Potentialeinstellung*[7]) zeigen, daß zwischen p_H 1 und 9 mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1 mVolt = 0,002 p_H zu rechnen ist; die Fehlerbreite wird also innerhalb der üblichen Meßgenauigkeit des Elektrometers gelegen sein. Unterhalb p_H 1 und oberhalb p_H 9 sind etwas größere Schwankungen möglich; immerhin finden die Verfasser selbst bei p_H 11 keine den Betrag von 6 mVolt = 0,1 p_H übersteigende Ab-

[1]) K. Schwabe, a. a. O. — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **42**, 730 (1936). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **42**, 31 (1936). — [4]) Die Verfasser verwenden ein Leeds und Northrup-Instrument von $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ Ampère/*mm* Empfindlichkeit. — [5]) Trans. electrochem. Soc. **71**, 73 (1937). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 199 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 41 (1934). — [7]) Ausgeführt mit einer Elektrode nach Mac Innes und M. Dole, Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 29 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 201 (1931).

weichung. *Die Potentialbildung* an der Glaselektrode wird nach H. Kahler und F. De Eds[1]) störend beeinflußt, wenn das die Elektrodenmembran (Kugel, Folie) tragende Glasrohr keinen größenordnungsmäßig höheren Widerstand als die Membran selbst besitzt. Abhilfe für diese Erscheinung, die auf die Ausbildung einer Flüssigkeitshaut auf der Außenwand des Trägerrohres zurückzuführen ist, läßt sich entweder in der bekannten, von Kahler und De Eds angegebenen Weise durch Überziehen der betreffenden Glasteile mit Isoliermaterial erzielen oder wie bei Mac Innes und Longsworth durch wirkliche Verwendung eines härteren Glases. Die von den Verfassern entwickelte Elektrodenform ist in Abb. 13 wiedergegeben. Die eigentliche Elektrode F ist aus Corningglas 015 angefertigt, die anderen Apparatteile bestehen aus Jenaer Glas (Jena 16 III). D stellt eine Silber-Chlorsilberelektrode dar, die in Salzsäure eintaucht, welche ihrerseits die Glaselektrode F äußerlich umspült. Die Biegungen des Elektrodenrohres F sollen Spannungen durch die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Glassorten ausgleichen. Der Hahn E dient zum Verbinden der Meßlösung A und der gesättigten KCl-Lösung B, die gleichzeitig die Füllung der Kalomelelektrode C darstellt. Durch eine Drehung um 120°, von der gezeichneten Stellung ausgehend in umgekehrtem Uhrzeigersinne, füllt man die Bohrung des Hahnes, bis etwas Flüssigkeit aus d austritt. Beim Zurückdrehen in die gezeichnete Stellung strömt KCl-Lösung aus B nach C und tritt ebenfalls durch c—d aus. Man dreht alsdann noch um 90° weiter im Uhrzeigersinne, wodurch nunmehr eine Verbindung zwischen C und F hergestellt ist. An Lösungsmenge sind etwa 2 *ccm* erforderlich. *Verwendung und Behandlung von Glaselektroden.* Da zahlreiche Vergleichsmessungen mit Glas- und Platin-Wasserstoffelektrode erkennen lassen, daß das Glaselektrodenpotential zwischen p_H 1 und 9 von der Natur der in Lösung befindlichen Ionen unabhängig ist, kann angenommen werden, daß es auch bei Gegenwart oxydierender oder reduzierender Substanzen oder in hochviscosen Lösungen, in denen ein direkter Vergleich mit Wasserstoffelektroden nicht möglich ist, dem tatsächlichen Werte entspricht. Dagegen soll die Wirksamkeit der Elektrode von einer gewissen Wasserschicht abhängen, die am Glas adsorbiert ist. Infolgedessen sind nach Einwirkung stark wasserentziehender Mittel keine genauen p_H-Bestimmungen mehr möglich. Besonders gilt dies für eine etwaige Reinigung der Elektrode mit starker Chromsäure oder Alkohol. Liegen als Analysenmaterial sehr stark ein-

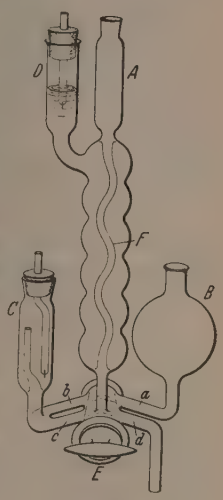


Abb. 13.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2998 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 291 (1932).

gedickte Massen vor (die Verfasser waren vor die Aufgabe gestellt, aus halbfestem Eidotter bestehende Bakteriennährböden zu untersuchen), so gelangt man auch hier noch zum Ziele, wenn eine Schicht des Materials gegen die Folie einer Mac Innes-Doleschen Elektrode gepreßt wird, während eine Salzbrücke die Verbindung zur Kalomelelektrode herstellt. Die Eichung der Glaselektrode erfolgt zweckmäßig mit zwei verschiedenen Puffern, die tunlichst den gewünschten Meßbereich einschließen sollen. *Potentialmessung.* Von den zwei Möglichkeiten der Potentialmessung, mittels Elektrometer oder Röhrenverstärker, bevorzugen die Verfasser die erstere, da die meisten Fehler der alten Typen von Elektrometern bei neuen Modellen, wie dem Compton-Elektrometer, überwunden sind. Sie sind nach Mac Innes und Longsworth nicht schwieriger zu handhaben als ein empfindliches Galvanometer, haben eine Ablesegenauigkeit von 0,1 mVolt und bieten den Vorteil eines übersichtlichen Aufbaues. Eine Meßanlage mit Glaselektrode und Quadrantenelektrometer für Serienmessungen, die auch für weniger geübte Kräfte geeignet ist, weiterhin eine Vorrichtung zur automatischen Konstanthaltung von p_H-Werten auf $\pm 0{,}02$ Einheiten[1]), sind mit Schaltskizzen und Angaben über Dimensionierung und Handhabung im Original eingehend beschrieben.

In einer älteren Mitteilung ist von A. J. Rabinowitsch und V. A. Kargin[2]) die Behauptung aufgestellt worden, daß die Potentialänderungen der Glaselektrode bei Änderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration, also etwa beim Titrieren, auch von der Dissoziationskonstante der in der Lösung vorliegenden Säure abhingen, und zwar sollte der Quotient $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta p_H}$ mit abnehmender Dissoziationskonstante gleichfalls abnehmen. Es liegt auf der Hand, daß ein solches Verhalten der Elektrode jede exakte p_H-Bestimmung überhaupt unmöglich machen würde und deshalb schon in Anbetracht der zahlreichen befriedigenden Befunde im neueren Schrifttum wenig wahrscheinlich ist. Trotzdem hat K. Schwabe[3]) diese Behauptung unter Verwendung seiner bereits früher beschriebenen Rieselelektrode[4]) und unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln an einer Reihe verschieden starker Säuren eingehend nachgeprüft. Die Säurelösungen wurden stufenweise neutralisiert und jeweils vergleichsweise mit der Glas- und mit einer Wasserstoffelektrode gemessen. (Die Meßanordnung ließ noch Potentialdifferenzen von 0,1 mVolt erkennen; im Hinblick auf die möglichen Diffusionspotentiale ist die Genauigkeitsgrenze mit 0,04 p_H etwas weiter, aber noch völlig ausreichend anzunehmen). Aus den Messungen ist, wie zu erwarten, keinerlei Einfluß der Säurestärke auf die Potentialbildung festzu-

[1]) Unter Zwischenschaltung von Photozellen, deren Strom nach weiterer Verstärkung den Zufluß von Lauge oder Säure regelt; vergl. hierzu auch den vorhergehenden Bericht! — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **143**, 21 (1929). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **43**, 874 (1937). — [4]) Ztschrft. f. Elektrochem. **42**, 147 (1936); vergl. diese Ztschrft. **111**, 96 (1937/38).

stellen[1]). Bei sieben verschieden starken Säuren des Intervalles Salzsäure-Essigsäure wird für den Quotienten $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta p_H}$ mit der Glaselektrode im Mittel der Wert $58{,}8_5$, mit der Wasserstoffelektrode der Wert $59{,}0_8$ gefunden; die Abweichungen der Einzelwerte bestehen lediglich in regellos streuenden Schwankungen bis zu etwa $\pm 1{,}5$ mVolt.

Es soll schließlich noch kurz auf eine Notiz von G. Haugaard[2]) hingewiesen werden, wonach eine Reihe von Messungen die Anschauungen von K. Horowitz[3]) über das Glaselektrodenpotential zu bestätigen scheinen. Es sei daran erinnert, daß nach dieser Hypothese die Eignung einer Glaselektrode von ihrer Fähigkeit abhängt, Natrium- und Calcium-Ionen gegen Wasserstoff-Ionen auszutauschen. Die Untersuchungen über die Wirkungsweise der Glaselektrode werden vom Verfasser fortgesetzt.

R. Klockmann.

Konduktometrie. Eine Meßanordnung für Leitfähigkeitsbestimmungen speziell an hochverdünnten Elektrolytlösungen ist von W. Grallert[4]) entwickelt worden. Als Vorzug der Arbeit verdient die sehr ausführliche Erörterung schalttechnischer und apparativer Einzelheiten hervorgehoben zu werden, deren Berücksichtigung zu der Konstruktion des Verfassers geführt hat. Eine vereinfachte Übersicht der Gesamtanordnung gibt Abb. 14. Wie hieraus zu erkennen ist, handelt es sich im Prinzip um eine der üblichen Schaltungen mit Stromverstärkung und -gleichrichtung hinter der Brücke und visueller Ablesung. Als *Wechselstromquelle* kommt in erster Linie ein Röhrengenerator in Frage. Der Verfasser berichtet über gute Erfolge, die mit einem von H. Ulich[5]) beschriebenen Röhrensender erzielt wurden. Ausgezeichnet bewährt sich auch ein 3- (bezw. 4-) Röhrengerät nach dem Rückkoppelungsprinzip, das mit allen Einzelheiten der Schaltung, Dimensionierung und Handhabung in der Originalarbeit besonders eingehend beschrieben ist (leider verbietet die große Zahl von Einzelangaben eine ausführlichere Wiedergabe an dieser Stelle). Als Stromquelle erscheint weiterhin der Lichtbogensender (Poulsonlampe) geeignet, während die Wechsel-

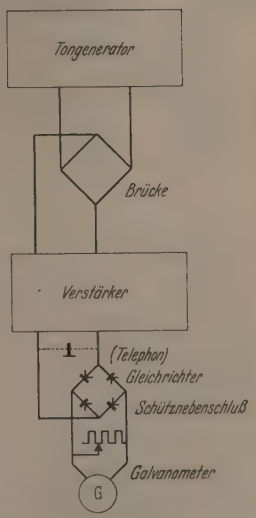


Abb. 14.

[1]) Allein bei Trichloressigsäure sind Unterschiede zwischen den mit der Glas- und den mit Wasserstoffelektrode erhaltenen p_H-Werten zu erkennen. Sie sind aber einwandfrei auf eine Hydrierung der Trichloressigsäure an der Wasserstoffelektrode zurückzuführen, für das hier behandelte Problem also ohne Bedeutung. — [2]) Nature **140**, 66 (1937). — [3]) Ztschrft. f. Phys. **15**, 369 (1923). — [4]) Ztschrft. f. Elektrochem. **42**, 330 (1936). — [5]) Ztschrft. f. physikal. Chem. **115**, 377 (1925); **117**, 156 (1925); **131**, 1 (1928).

stromsirene von Siemens und Halske und der in Amerika verbreitete sogenannte Vreeland-Oszillator wegen der Kostenfrage weniger in Betracht kommen, und die einfache Stromentnahme aus dem Wechselstromnetz bei der niedrigen Frequenz von 50 Hertz wegen der Gefahr einer unerwünschten Polarisation zu Bedenken Anlaß gibt. — *Meßverfahren.* Wie oben bereits erwähnt, verstärkt W. Grallert den Strom hinter der Brückenanordnung, und zwar mit Hilfe eines 3-Röhrenverstärkers. Es ist dies eine einfache Maßnahme zur Erhöhung der Empfindlichkeit, die bereits vor längerer Zeit von R. Lorenz und H. Klauer[1]) vorgeschlagen worden ist. Als Koppelungstransformator genügt eine kleine, zweckmäßig gepanzerte Type mit einem Übersetzungsverhältnis von 1:2 bis 1:4. Die dritte Röhre des Verstärkers braucht keine Endröhre höherer Leistung zu sein, da bei der Nullmethode am Eingang des Verstärkers nur Spannungen von etwa 10^{-6} bis 10^{-5} Volt, am Ausgang dementsprechend kleine Wechselströme von etwa 10^{-4} Amp. auftreten. An dieser Stelle genügt vielmehr eine gewöhnliche Verstärkerröhre mit nicht zu hohem Widerstand. Zum Fernhalten hochfrequenter Störungen durch Hausglocken, Motoren und dergl. wird zweckmäßig zwischen Transformator und Gitter der ersten Verstärkerröhre eine nach Abb. 15 angeordnete Hochfrequenz-Siebkette eingeschaltet. — Die für das visuelle Meßverfahren[2]) vorgesehene Gleichrichtung des verstärkten Wechselstromes kann zweckmäßig und bequem durch Detektoren in Grätzschaltung erfolgen, wie dies aus Abb. 14 (S. 191) zu ersehen ist. Durch völlige Konstanz zeichnet sich das Detektorsystem Kupfer-Kupferoxydul aus. (Andere Kombinationen erwiesen sich als weniger günstig, z. T. als gänzlich unbrauchbar.) Die Empfindlichkeit des genannten Gleichrichtersystems ist völlig ausreichend; auch sind so diejenigen Fehlerquellen vermieden, die bei Anoden- oder Gittergleichrichtung mittels Röhren durch Schwankungen der Anoden- bezw. der Heizspannung hervorgerufen werden. Die Verbindung zwischen Verstärker und Gleichrichter wird durch einen Transformator 10:2 bis 10:1 hergestellt. Ein Kopfhörer von $2 \times 2000\ \Omega$ zur Fehlerkontrolle kann an der Primärseite des Transformators angeschlossen werden. Soll ein Telefon mit kleinem Widerstand Verwendung finden, so wäre es auf die Sekundärseite zu legen. Hinter dem Gleichrichter befindet sich ein Nebenschlußwiderstand von $50\ \Omega$, der dazu dient, das empfindliche Galvanometer G (Abb. 14) beim groben Abgleichen zu schützen. Dieser Widerstand ist vollständig abschaltbar, wobei das Galvanometer volle Empfindlichkeit erhält (die beispielsweise bei dem vom Verfasser verwendeten Instrument 2.10^{-6} Ampère beträgt). Ganz hochempfindliche Galvanometer sind nicht immer wünschenswert. Gute Erfahrungen wurden mit einem Siemens-Lichtzeiger-Instrument

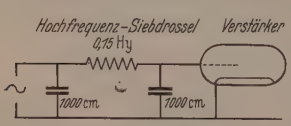


Abb. 15.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **136**, 121 (1924); vergl. diese Ztschrft. **75**, 122 (1928). — [2]) Von G. Jander und Mitarbeitern besonders für Leitfähigkeitstitrationen ausgearbeitet.

gemacht. — Die Empfindlichkeit der Grallertschen Anordnung ist bei einem Widerstand der Leitfähigkeitszelle von 10^5 bis 10^6 Ω und bei einem Vergleichswiderstand von 10^5 Ω höher als zu 10^{-4} anzunehmen. Eine Änderung der Leitfähigkeit um weniger als 0,01% kann am Galvanometer einwandfrei erkannt werden. Um diese elektrische Empfindlichkeit voll ausnutzen zu können, hat der Verfasser das in Abb. 16 dargestellte Leitfähigkeitsgefäß entwickelt. Über dem etwa 10 *ccm* fassenden Elektrodenraum erhebt sich ein langer schlanker Hals; es sollen hierdurch Fehler infolge wechselnder Füllhöhe verringert und unausgenutzte Elektrolytmengen möglichst vermieden werden. Die völlig blanken Elektroden[1]) erhalten ihre Stromzuführung mittels seitlich angesetzter Glasröhrchen mit Quecksilberkontakten, wie dies aus der Abbildung hervorgeht. Das Rohr, in das der Elektrodenraum nach unten übergeht, dient zum Absaugen des Inhalts, ohne daß die Zelle beispielsweise aus einem Thermostaten entfernt zu werden braucht. Ein außen aufgeschliffener Helm als Verschluß soll verhindern, daß Spuren von Glasstaub in die Flüssigkeit gelangen. — Einige besondere Hinweise über *Kapazitätsausgleich*[2]) — durch Hinzuschalten geeigneter Zusatzkapazitäten und verschiedene Arten von Erdung — können in diesem Bericht nur erwähnt werden. In einem genauen Schaltschema stellt der Verfasser eine Anordnung dar, die unter gewissen Voraussetzungen frequenzunabhängig ist und infolgedessen ein Messen auch mit mehrwelligen — z. B. nicht sinusförmigen — Wechselströmen gestattet.

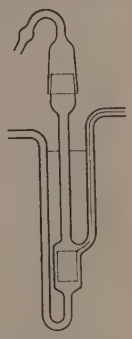


Abb. 16.

Zwei weitere Arbeiten, deren Originalfassung zur Berichterstattung nicht zur Verfügung stand, seien wenigstens kurz erwähnt. J. N. Brönsted und R. F. Nielsen[3]) berichten über die Anwendung von Gleichstrom bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit und über Vorteile dieses Verfahrens gegenüber der Anwendung von Wechselstrom, besonders in Fällen, in denen es sich um Lösungen mit kleiner Leitfähigkeit handelt. — Ein Leitfähigkeitsverfahren zur Kohlendioxydbestimmung wird von R. G. Newton[4]) beschrieben. Prinzip: Die Kohlensäure (Entsprechendes gilt für jedes andere reaktive Gas!) wird in Baritlösung absorbiert, aus deren Leitfähigkeitsänderung die aufgenommene Gasmenge ermittelt werden kann. Zwischen absorbierter Kohlendioxydmenge und Leitfähigkeitsabnahme besteht lineare Abhängigkeit. Als Erfassungsgrenze werden $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ *g* Kohlendioxyd angegeben. Zu den Messungen findet zweckmäßig eine der besonderen Analysenart angepaßte Leitfähigkeitszelle Verwendung, die in der Originalarbeit näher beschrieben ist.

[1]) Platinierte Elektroden würden in den ionenarmen Lösungen Fehler durch Adsorption verursachen können. — [2]) Diesem Punkt muß u. U. bei der Eichung des Leitfähigkeitsgefäßes besondere Beachtung geschenkt werden. — [3]) Trans. Faraday Soc. **31**, 1478 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 506 (1936). [4]) Ann. Botany **49**, 381 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1210 (1936).

Zur Bestimmung von Chloriden in sehr kleinen Mengen biologischen Materials (Blut, Harn) empfiehlt S. Mihaéloff[1]) das Verfahren der Leitfähigkeitstitration. Da die Angaben nicht nur für die ins Auge gefaßten besonderen Anwendungsgebiete, sondern auch allgemein analytisch von Interesse sind, seien einige Punkte der Meßmethodik bereits in diesem Zusammenhang berührt. Der Verfasser findet selbst bei sehr kleinen Flüssigkeitsmengen (1—2 Tropfen Blut bezw. Harn mit dem üblichen Chloridgehalt) beim Titrieren mit 0,025 bis 0,05 n-Silbernitratlösung gut ausgeprägte Knickpunkte in den Titrationskurven. Die Reproduzierbarkeit der Werte und ihre Übereinstimmung mit Vergleichsanalysen an größeren Proben beweisen, daß sich sogar bei einem analytisch weniger günstigen Material, wie es die hier vorliegenden biologischen Flüssigkeiten darstellen, Genauigkeiten auf mindestens etwa 2,5, meistens aber besser als 1% erzielen lassen. Die praktische Durchführung einer Bestimmung erfolgt bei Mihaéloff einfach in der Weise, daß ein passendes Elektrodengefäß mit dem Analysengut beschickt und dann mit Wasser aufgefüllt wird, bis die Elektroden von der Flüssigkeit bedeckt sind. Während der Titration ist auf genaueste Temperaturkonstanz zu achten. Zwei oft übersehene Fehlermöglichkeiten liegen im unsachgemäßen Abmessen sehr kleiner Flüssigkeitsmengen und in der Volumenabnahme der Probe durch Verdunsten, wenn das Abmessen (worauf besonders bei der Entnahme weniger Tropfen Blut zu achten ist!) nicht so schnell wie möglich bei Vorliegen des Untersuchungsmaterials, sondern erst nach längerem Aufbewahren erfolgt. Das Abmessen sehr kleiner Analysenproben ist also tunlichst ohne Verzug vorzunehmen. Für Mengen von etwa 0,1 *ccm* dienen sorgfältig ausgesuchte, gleichmäßig weite Capillarpipetten, bei denen die Flüssigkeitssäule einer Länge von etwa 8—10 *cm* entspricht. Für die Eichung solcher Capillaren empfiehlt sich Auswägen mit Quecksilber, wobei die Teilung in 0,001 *ccm* erfolgen kann. Beim Gebrauch soll die Pipette nach dem Auslaufen mit destilliertem Wasser nachgespült und die Spülflüssigkeit mit der Anaylsenprobe vereinigt werden. Auf diese Weise läßt sich auch beim Abmessen kleinster Flüssigkeitsmengen eine erstaunliche Genauigkeit erzielen.

R. Klockmann.

Molekulargewichtsbestimmung. Neue Beziehungen zur Berechnung des Molekulargewichtes von Proteinen aus der Diffusionsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Viscosität hat A. Polson[2]) abgeleitet. Die erhaltenen, mit dem empirisch gefundenen Faktor 0,71 multiplizierten Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den mit der Ultrazentrifuge ermittelten Werten.

Ein Gerät für die Mikrobestimmung des Molekulargewichtes durch Dampfdruckmessung haben J. B. Niederl, O. R. Trautz und A. A. Plentl[3]) ausgebildet. Es ist vornehmlich für hochsiedende Stoffe geeignet und besteht im wesentlichen aus einem 350 *ccm* fassenden

[1]) Bull. soc. chim. de France [5] **3**, 2398 (1936). — [2]) Nature **137**, 740 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3551 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 252 (1936).

Rundkolben mit tangential angeschmolzenem Hals, durch den das Thermometer hindurchgeführt wird. Auf diesem befindet sich mit Schliffverbindung ein Wasserkühler üblicher Bauform. In den Rundkolben ist ein eiförmiger Verdampfer eingeschmolzen, der ein Volumen von etwa 12—15 *ccm* besitzt und in ein horizontal abgebogenes Rohr ausläuft, an das sich eine Vorlage anschließt. In dem Verdampfer, der etwa 2—5 *mg* der Substanz enthält und mit Quecksilber gefüllt ist, wird diese durch Erhitzen der im äußeren Kolben enthaltenen Flüssigkeit bis auf Siedetemperatur zum Verdampfen und das verdrängte Volumen Quecksilber zur Wägung gebracht. Die Berechnung des Volumens und daraus des Molekulargewichtes erfolgt in der üblichen Weise.

Bei einer von T. Smedslund[1]) angegebenen Methode zur Bestimmung des Volumengewichtes von Gasen wird wie folgt gearbeitet. Das Gas wird in einer graduierten Bürette von 25—200 *ccm* Fassungsvermögen über einer geeigneten Sperrflüssigkeit aufgefangen, sein Volumen abgelesen und anschließend aus der Bürette durch einen Dreiwegehahn in eine darüber befindliche umgekehrte Flasche von 300 *ccm* Inhalt übergeführt, die zuvor evakuiert und gewogen worden ist. Das Volumen des Gases wird somit in der Meßbürette, das Gewicht in der Flasche bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind auf zwei Dezimalen genau, die erforderliche Zeit beträgt nur wenige Minuten.

Mikrobestimmungen von Molekulargewichten in Exalton (Cyclopentadecanon) hat F. Giral[2]) durchgeführt. Infolge seines guten Lösungsvermögens, seiner kryoskopischen Konstante (21,3) und seines Schmelzpunktes von 65,6° eignet es sich besonders gut an Stelle von Campher zu Molekulargewichtsbestimmungen von Stoffen, die bei höheren Temperaturen eine thermische Zersetzung erfahren, wie von Azofarbstoffen, Carotinoiden (Kohlenwasserstoffen wie β-Carotin, Estern wie Azafrinmethylester, Xanthophyllen mit nur einer Hydroxylgruppe, wie Kryptoxanthin), Chinonen, Radikalen, Phenazinderivaten und schwerlöslichen Sterinen. Nicht geeignet ist Exalton für organische Säuren, Phenole, Verbindungen mit Salzcharakter, Kohlenhydrate, Harnstoff und Harnsäure. Die molare Schmelzwärme von Exalton wurde zu 2,39 Cal. bestimmt. H. Brückner.

Temperaturmessung. Die Frage der Zweckmäßigkeit der Verwendung ungefärbter oder gefärbter Thermometerflüssigkeiten hat W. Grundmann[3]) besprochen. Hinsichtlich der Anzeigeträgheit bestehen keine Unterschiede, ebenso wird die Viscosität der Flüssigkeit durch den geringen Farbstoffanteil nicht beeinflußt. Nachteilig für die Ablesegenauigkeit ist dagegen das zuweilen beobachtete Absetzen von Farbstoff in der Capillare, während sein Ausbleichen belanglos ist.

[1]) Finska Kemistsamfund. Medd. **44**, 22 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 119 (1936). — [2]) An. Soc. espan. Fis. Quim. **33**, 438 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3800 (1935). — [3]) Ztschrft. f. Instrumentenkunde **56**, 248 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2169 (1936).

Über anorganische Flüssigkeitsgemische als Füllmittel von Thermometern für 100—250° haben B. E. Christensen und Anne E. King[1]) berichtet. Zur Anwendung gelangten Gemische von 85%iger Phosphorsäure und Metaphosphorsäure in den Mischungsverhältnissen 1:1 bis 6:1. Diese wurden durch Erhitzen auf 260° und Belassung auf dieser Temperatur bis zum Aufhören einer Wasserdampfabspaltung vorbehandelt und daraufhin nach Abkühlen auf ihre Eignung untersucht. Ein Gemisch im Verhältnis 2:1 kann bis 340° verwendet werden, sein Schmelzpunkt liegt bei 20°. Auch die anderen Gemische sind bis 250° brauchbar, mit zunehmender Konzentration an Orthophosphorsäure besitzen sie den Vorteil, dünnflüssiger zu werden. Die Vorteile derartiger Gemische sind eine hohe Wärmekapazität, keine Abspaltung von Dämpfen, lange Haltbarkeit bei völliger Klarheit der Lösung, Unbrennbarkeit und Wegfall jeder Korrosionsmöglichkeit gegenüber Glas.

Einen guten Überblick über die verschiedensten Arten der Thermoelemente, deren Anwendungsmöglichkeit in der Industrie und die erforderlichen Nebengerätschaften hat L. Scheepers[2]) gegeben. Die Unterlagen sind übersichtlich in Tabellen zusammengestellt. Ferner wird auf die Möglichkeiten, durch rechnerische Korrektur, Verwendung eines Thermostaten oder von Kompensationseinrichtungen den Einfluß der Temperatur der kalten Lötstelle auszuschließen, näher eingegangen.

Die Eichung von Platinwiderstandsthermometern beim Siedepunkt des Schwefels hat C. D. Niven[3]) erörtert. Nach einer Besprechung der Eichvorrichtung und ihrer Handhabung wird für die Berechnung des Widerstandes bei 444,6° aus den Messungen beim jeweiligen Barometerstand folgende Formel angegeben:

$$R_{444,6} = R_s - [(R_{100} - R_0)/100] \cdot (t_s - 444,6) \cdot 0,882.$$

Der Zweck der Eichung ist die Ermittlung der Thermometerkonstanten δ, die gegeben ist durch die Gleichung:

$$t - [(R_t - R_0)/100 - R_0) \cdot 100] = \delta [(t/100)^2 - (t/100)].$$

Im einzelnen wird dabei der Einfluß von Versuchsfehlern auf den Wert von δ für Thermometer von 10 und von 32 Ω besprochen. Fehler von einigen Einheiten in der vierten Dezimale bei der Widerstandsbestimmung beim Siedepunkt des Schwefels haben einen viel geringeren Einfluß auf den Wert von δ als solche bei 0° oder bei 100° oder als 0,1 *mm* Fehler beim Ablesen des Barometers. Eine Änderung des Luftdruckes um 0,2 *mm* Quecksilber entspricht einer Änderung von δ um 0,00095; dies entspricht fast 2 Einheiten der 3. Dezimale beim Widerstand und einer Änderung des Siedepunktes um 0,02°. Da aber die Temperatur im Siedegefäß höchstens auf 0,02° genau eingehalten werden kann, ist nach dieser Methode für δ eine höhere Genauigkeit als eine Einheit der 3. Dezimale nicht zu erreichen.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 194 (1936). — [2]) Rev. universelle mines [8] **12**, 369 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3447 (1936). — [3]) Canad. Journ. Research **14**, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3719 (1936).

Für die Messung veränderlicher Temperaturen von Gasen und Flüssigkeiten mit dünndrähtigen Widerstandsthermometern oder Thermoelementen hat H. Pfriem[1]) Beziehungen aufgestellt. Dabei ergab es sich, daß durch eine zusätzliche Heizung des Meßdrahtes die Richtigkeit der Meßergebnisse auf einfache Weise nachgeprüft werden kann. Im einzelnen wird ferner die Durchführung von Temperaturmessungen im Cylinderkopf eines Kolbenverdichters beschrieben.

Als ein Mittel zum Anzeigen von Temperaturänderungen hat A. W. Chapman[2]) eine wäßrige Lösung sich schützen lassen, die bei ansteigender Temperatur den p_H-Wert ändert. Sie kann beispielsweise hergestellt werden durch Mischen von 75 *ccm* einer 3,6%igen Dinatriumphosphatlösung, 4,2 *g* Äthylenchlorhydrin und 7,5 *ccm* einer Indikatorlösung. Die letztere enthält ein Gemisch von Anilinblau, Alizarinrot und Brillantgelb.

Die verschiedenen Möglichkeiten zur Messung der Temperatur von erhitzten Gasen haben M. Pirani und R. Rompe[3]) erörtert. Im einzelnen werden Arbeitsweise und Genauigkeit der praktischen Methoden zur Gastemperaturmessung, Apparate wie Gasthermometer, Absorption von α- oder von Röntgenstrahlen, Messung des Brechungsindex, Thermoelementmessung, Messung der Translationsenergie (Doppler-Breite) besprochen. Rotations- und Schwingungsenergiemessungen werden für Temperaturmessungen praktisch nicht angewendet. Die Bestimmung der mittleren Elektronenzustandsenergie kann durch Vergleich der Helligkeit von Spektrallinien mit dem kontinuierlichen Spektrum eines schwarzen Körpers erfolgen. Schwierigkeiten ergeben sich bei der Temperaturmessung von Gasen, die sich mit den einschließenden Wänden nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, wie bei Temperaturbestimmungen in Entladungsfunken und in Explosionswellen. Zur Temperaturmessung muß in diesen Fällen bekannt sein, wie die Energie fortgeleitet wird. Der Fall eines gleichbleibenden Energiestromes wird dabei als Energieflußfalle bezeichnet.

Ein Fluorescenzthermoskop hat H. Eichler[4]) beschrieben. Es beruht auf der Beobachtung, daß Hydroxyl- und Carboxylgruppen enthaltende organische Verbindungen in flüssigem Zustand sowie wäßrige Lösungen von Phenol und Resorcin das Magdalarot mit stark gelbroter Fluorescenz lösen, während sie im festen Zustand violette, nicht fluorescierende Gemische bilden. Erst im Beginn des Schmelzens erfolgt ein plötzliches scharfes Auftreten der Fluorescenz, verbunden mit einer gleichzeitigen Farbänderung nach Rot. Diese Erscheinung wurde dem neuen Temperaturmeßinstrument, dem Fluorescenzthermoskop, zugrundegelegt. Dieses zeigt durch Schmelzen der nichtfluorescierenden Thermoskopsubstanz zu einer fluorescierenden Lösung den betreffenden Tempe-

[1]) Forsch. Ingenieurw. A **7**, 85 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3879 (1936). — [2]) E. P. 446319; durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1586 (1936). — [3]) Trans. Elektrochem. Soc. **69**, 39 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2170 (1936). — [4]) Chem. Ztg. **60**, 357 (1936); siehe hierzu auch diese Ztschrft. **103**, 425 (1936).

raturpunkt an. Man kann beispielsweise folgende Skala von Temperaturfixpunkten herstellen:

m-Kresol	$+3^0$	o-Kresol	36^0	Benzoesäure ...	121^0
Ameisensäure ..	9^0	Phenol	42^0	Salicylsäure ...	159^0
Essigsäure	17^0	Thymol	51^0	o-Phthalsäure .	213^0
p-Kresol	31^0	Resorcin	118^0		

Für Temperaturmessungen unterhalb 0^0 werden Magdalarotlösungen in Formalin, Methanol, Äthylalkohol, Glycerin oder Aceton vorgeschlagen.

Das Thermoskop besteht aus einer engen, dünnwandigen Glasröhre, deren unterer, durch Abschmelzen abgetrennter Teil mit einer so bemessenen Menge Schrot gefüllt ist, daß es gerade in die zu messende Flüssigkeit eintaucht und in dieser schwimmt.

Magdalarot wird ferner als Anfärbmittel für Alkoholthermometer empfohlen, wofür es infolge seiner Farbintensität besser als die bisher gebräuchlichen roten oder blauen Farbstoffe geeignet sein soll.

Ein einfaches tragbares Absaugepyrometer für die Temperaturmessung von Gasen haben F. T. Barr und R. F. Berger[1]) beschrieben. Um dabei die durch Wärmeeinstrahlung bedingten Fehlermöglichkeiten möglichst klein zu halten, wird das Gas mit sehr hoher Geschwindigkeit an dem Thermoelement vorbeigeführt. Konstruktionseinzelheiten sind der Originalarbeit zu entnehmen.

Die Möglichkeit der Vornahme von Temperaturmessungen von Lichtquellen mit Hilfe von Kupferoxydulsperrschichtphotozellen haben G. Rudenko und A. Malnew[2]) geprüft. Es hat sich gezeigt, daß bei diesen Zellen das im Infrarotgebiet liegende Spektralmaximum des Photostromes praktisch für dieselbe Wellenlänge erhalten wird, bei der das Intensitätsmaximum der Lichtquelle liegt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit der Bestimmung von λ_m des Wienschen Verschiebungsgesetzes und damit der Temperatur der Lichtquelle aus der Lage der spektralen maximalen Empfindlichkeit der Photozelle.

Die Farbtemperaturen der Hefner- und der Acetylenflamme wurde von A. R. Pearson und B. Pleasance[3]) zu 1910^0 absol. bezw. zu 2520^0 absol. bestimmt. Die Farbe der Acetylenflamme wird beeinflußt vom Gasdruck, dem Gasverbrauch und der Flammenhöhe. Die Energieverteilung ist fernerhin nicht über die gesamte Flamme gleich.

Auf ein isothermisches Calorimeter mit Diphenylmethan nach H. B. Sreerangachar und M. Sreenivasaya[4]) sei kurz hingewiesen. Es diente für die Bestimmung der Wärmetönung verschiedener biologischer Reaktionen.

Ein neues Gascalorimeter, das auf dem Prinzip des theoretischen Gleichgewichtes beruht, hat R. W. Keith[5]) konstruiert. Das Gerät enthält als wesentlichsten Bestandteil zwei Kammern, durch die Luft gesaugt wird. In der ersten Kammer wird die eintretende Luft durch

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 393 (1936). — [2]) Mém. Physique ukrain. **4**, 43 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2175 (1936). — [3]) Proc. physic. Soc. (London) **47**, 1032 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2175 (1936). — [4]) Biochemical Journ. **29**, 295 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 119 (1936). — [5]) Mech. Eng. **58**, 225 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 340 (1936).

einen mit dem zu untersuchenden Gas gespeisten Brenner erwärmt, dann wieder auf die Eintrittstemperatur gekühlt und in der zweiten Kammer durch eine Vergleichswärmequelle mit Gas von bekanntem Heizwert auf genau die gleiche Temperatur wie in der ersten Kammer erhitzt. Die Beobachtung der Temperaturgleichheit erfolgt durch gegeneinandergeschaltete Thermoelemente. Mit dieser Meßanordnung sind keine Korrekturen für Wärmeverluste oder für eine etwaige Kondensation von Wasser aus den Verbrennungsgasen erforderlich. Das Gerät kann ferner zu einem automatischen Registrierinstrument ausgebaut werden.

Ein einfaches Gerät für die Messung des Wärmeleitvermögens von Ölen hat kürzlich E. L. Lederer[1]) angegeben. Im allgemeinen bestimmt man nicht direkt das Wärmeleitvermögen k, sondern zunächst das Temperaturleitvermögen $\varkappa$, aus dem das erstere gemäß der Formel $k = c \cdot d \cdot \varkappa$, worin c die spezifische Wärme und d die Dichte des Stoffes bedeutet, berechnet wird. Der Aufbau des von dem Verfasser verwendeten Geräts ist in Abb. 17 wiedergegeben. Als wesentlichsten Bestandteil enthält es zunächst eine massive Kupferplatte P, die nach unten einen kegelstumpfförmigen Ansatz besitzt. Auf ihrer Oberseite sind in entsprechende kreisförmige Rillen zwei cylindrische eiserne Mäntel Z_i und Z_a eingesetzt, von denen der innere eingelötet und mit einem Dorn D zur genauen Einstellung der Flüssigkeitshöhe versehen wird. Die letztere beträgt zur Vereinfachung der Rechnung genau 3,14 *cm*. Ferner befindet sich in den beiden Cylindern je eine Bohrung für die Aufnahme eines Korkes k, der wiederum ein in Zehntelgrade unterteiltes Thermometer trägt. Um Korrosion zu vermeiden, ist das Gerät im Innern verchromt oder vergoldet. Der Zwischenmantel zwischen Z_a und Z_i wird mit Watte ausgefüllt und der innere Cylinder ferner mit einem wärmeisolierenden Deckel aus Asbest mit Wattezwischenlage abgedeckt. Das Gefäß G, auf das die Kupferplatte aufgesetzt wird, dient zur Aufnahme der Hilfsflüssigkeit von niedriger konstanter Temperatur, z. B. Eiswasser.

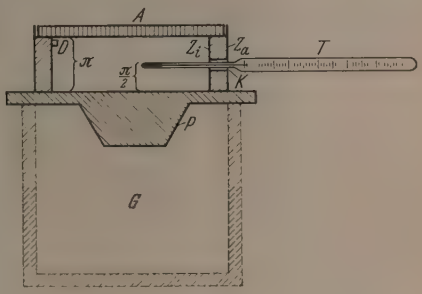


Abb. 17.

Die Messung mit dem Gerät beruht auf der Anwendung der Theorie der Wärmeleitung in unendlichen Platten auf Grund der Fourierschen Differentialgleichung und deren Lösung mit vorgegebenen Randwertbedingungen. In der Hälfte der Flüssigkeitshöhe, in der sich die Thermometerkugel befindet, herrscht dann zur Zeit t die Temperatur

$$\vartheta = \sin\left(\frac{1}{2}, \mathrm{ft}\right),$$

wobei $f = \frac{\pi^2 \cdot \varkappa}{4\,h^2}$ ist. Da $h = \pi$ ist, wird $\varkappa = 4\,f$, wenn die Zeit in Se-

[1]) Fettchem. Umschau **42**, 152 (1935).

kunden und $\varkappa = \frac{f}{15}$, wenn die Zeit in Minuten gemessen wird. Zur Messung wird die Flüssigkeit (etwa 250 *ccm*) in das Gerät eingefüllt, auf völligen Temperaturausgleich geachtet und die Kupferplatte nunmehr auf das Gefäß G aufgesetzt, das bis nahe an den Rand mit der Kühlflüssigkeit gefüllt ist. In Abständen von je einer halben oder ganzen Minute wird daraufhin der Temperaturabfall der gemessenen Flüssigkeit beobachtet. Fehlermöglichkeiten durch Wärmeströmung, Wärmeabgabe nach außen und Wärmeausgleich durch den oberen Flüssigkeitsspiegel können für mehr als $^1/_2$ Stde. Versuchsdauer vernachlässigt werden. Nur innerhalb der ersten 5 min treten Abweichungen der beobachteten Temperaturen von den theoretisch zu erwartenden auf; man verwendet daher zweckmäßig für die Auswertung die Zeitspanne von 5—45 min. Die Messung kann erfolgen an Flüssigkeiten sowie an schlecht leitenden pulverförmigen und schmelzbaren festen Stoffen. Die für die Auswertung der Versuchsmessungen benötigten Werte für die sin-Funktion sind nachfolgend tabellarisch zusammengestellt:

Berechnung von $\sin\left(\frac{1}{2}, f t\right)$ in Prozenten.

f t	sin	f t	sin	f t	sin	f t	sin	f t	sin
0,010	100,0	0,092	93,2	0,52	53,7	1,02	32,4	1,50	20,1
0,020	100,0	0,094	92,7	0,54	52,7	1,04	31,8	1,55	19,1
0,030	99,9	0,096	92,2	0,56	51,6	1,06	31,2	1,60	18,2
0,040	99,5	0,098	91,7	0,58	50,5	1,08	30,6	1,65	17,3
0,045	99,2	0,10	91,2	0,60	49,5	1,10	30,0	1,70	16,4
0,050	98,8	0,12	88,4	0,62	48,5	1,12	29,4	1,75	15,6
0,052	98,6	0,14	85,8	0,64	47,5	1,14	28,8	1,80	14,9
0,054	98,4	0,16	83,3	0,66	46,6	1,16	28,2	1,85	14,2
0,056	98,2	0,18	80,9	0,68	45,7	1,18	27,6	1,90	13,5
0,058	98,0	0,20	78,5	0,70	44,8	1,20	27,1	1,95	12,8
0,060	97,7	0,22	76,3	0,72	43,8	1,22	26,5	2,00	12,2
0,062	97,5	0,24	74,3	0,74	42,9	1,24	26,0	2,10	11,0
0,064	97,2	0,26	72,3	0,76	42,1	1,26	25,5	2,20	10,0
0,066	96,9	0,28	70,5	0,78	41,3	1,28	25,0	2,30	9,0
0,068	96,6	0,30	68,7	0,80	40,5	1,30	24,5	2,40	8,2
0,070	96,4	0,32	67,1	0,82	39,7	1,32	24,0	2,50	7,4
0,072	96,1	0,34	65,5	0,84	38,9	1,34	23,5	2,60	6,7
0,074	95,9	0,36	64,0	0,86	38,1	1,36	23,0	2,70	6,1
0,076	95,6	0,38	62,6	0,88	37,3	1,38	22,6	2,80	5,5
0,078	95,3	0,40	61,2	0,90	36,6	1,40	22,2	2,90	4,9
0,080	95,0	0,42	59,8	0,92	35,8	1,42	21,7	3,00	4,5
0,082	94,8	0,44	58,6	0,94	35,1	1,44	21,3	3,50	2,8
0,084	94,6	0,46	57,3	0,96	34,5	1,46	20,9	4,00	1,6
0,086	94,3	0,48	56,1	0,98	33,8	1,48	20,5	4,50	1,0
0,088	93,9	0,50	54,9	1,00	33,1	1,50	20,1	5,00	0,6
0,090	93,6								

Als Beispiel für die Anwendung dieser Tabelle und die Brauchbarkeit des Gerätes werden im nachfolgenden auszugsweise die Versuchsergebnisse und ihre Auswertung bei der Messung der Temperaturleitfähigkeit von Oleinalkohol wiedergegeben. In der ersten Spalte stehen die Beobachtungszeiten in Minuten, in der zweiten die zur Zeit t abgelesenen Temperaturen ϑ, in der dritten die Unterschiede dieser Temperatur gegen die Abkühlungstemperatur, berechnet in Prozent des ursprünglichen Temperaturunterschiedes, in der vierten der aus der Berechnungstafel für sin gesuchte, zu der betreffenden Prozentzahl gehörige Wert von f t und anschließend der Quotient f aus diesem Wert und der Zeit t.

t Minuten	ϑ °C	%	f t	f
0	14,00	100,0	—	—
6	13,30	95,0	0,080	0,0133
8	12,83	91,6	0,0983	0,0123
10	12,38	88,4	0,1200	0,0120
12	11,90	85,0	0,1460	0,0122
15	11,30	80,7	0,1827	0,0122
30	8,87	63,4	0,3686	0,0123

Für f ergibt sich somit ein Mittelwert von 0,0122 und daraus ist $\varkappa = 3{,}18 \cdot 10^{-1}$; da $d_{15} = 0{,}8508$ und $c = 0{,}525$ ist, erhält man schließlich $k = 3{,}63 \pm 0{,}05 \cdot 10^{-4}$ cal/*cm* sec Grad.

Für die Messung von Wärmekapazitäten bei höheren Temperaturen hat sich nach einer Mitteilung von A. N. Kresstownikow und G. A. Karetnikow[1]) die Verwendung eines mit einem Beckmann-Thermometer ausgerüsteten Kupfercalorimeters gut bewährt. Bei einer Eichung des Gerätes mit Silber für den Temperaturbereich bis 500° wurden mit den Literaturangaben sehr gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten. H. Brückner.

Ein Titriergefäß[2]) zur Erleichterung der Titration stark eigengefärbter oder getrübter Lösungen nach H. A. Freye[3]) besteht aus einem Erlenmeyerkolben, der im Teil seiner größten Weite, wenige Zentimeter oberhalb seiner Standfläche, etwa über die Hälfte seines Umfanges eine schwache Ausbuchtung besitzt. Die zu titrierende Lösung tritt ohne jede Stauung in den verjüngten Teil des Kolbens ein, so daß er auch leicht gereinigt werden kann. H. Brückner.

[1]) Journ. Physical. Chem. (russ.) **7**, 104 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 824 (1936). — [2]) Hersteller: Fa. Schott & Gen., Jena und die Thüringer Glasfabrik Sophienhütte Rich. Bock, Ilmenau. — [3]) Chem. Fabrik **9**, 117 (1936).

Büretten. Eine neuartige Titrierbürette nach E. Bayer[1]) wird von der Fa. Eydam & Krieger, Ilmenau hergestellt. Bei dieser ist die Titrationsflüssigkeit von der Außenluft vollkommen abgeschlossen. In ihrem Aufbau ähnelt sie den bereits bekannten Ausführungsformen.

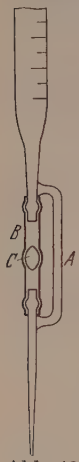


Abb. 18.

Bei der Alkalibürette hat L. S. Keyser[2]) am Auslauf eine Änderung der in Abb. 18 dargestellten Art empfohlen. Die Bürette ist mit der capillaren Mündung über einen angeschmolzenen Glasstab A starr verbunden. Die Regelung des Laugeablaufs erfolgt durch Andrücken eines Glaskörpers C, der sich in dem Verbindungsstück B aus Gummischlauch befindet.

Eine Mikrobürette mit auswechselbarer Spitze, über die A. L. Curtis berichtet[3]), (Erfinder J. Khouri, Alexandria; Hersteller Etablissements Prolabo, 12, Rue Pelée, Paris) hat den Vorteil, daß die enge Ausflußöffnung auf physikalischem oder chemischem Wege von Verstopfungen aller Art leicht gereinigt werden kann, der Ersatz bei Bruch einfacher ist und die Weite der Öffnung verschieden gewählt werden kann. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Brückner. W. M. Hartmann.

Untersuchung von Eisen und Stählen. Für die Siliciumbestimmung in Gegenwart von Eisen und der Eisenbegleiter hat H. Pinsl[4]) eine photometrische Methode ausgearbeitet, bei der die bisher notwendige Zwischenschaltung einer Phosphatfällung in Wegfall gekommen ist. Dies wurde erreicht durch die Anwendung eines Zusatzes von Natriumfluorid nach der Molybdatreaktion. Das im nachstehenden näher beschriebene Verfahren, das mit und ohne Ausgleichsmessung durchgeführt werden kann, ist anwendbar für unlegierte Stähle sowie für sämtliche säurelöslichen legierten Stähle mit Ausnahme von solchen mit höheren Titangehalten.

Verfahren I mit Kompensationsmessung.

Erforderliche Lösungen: 3 n-Salzsäure, 3 n-Salpetersäure, 15%iges Wasserstoffsuperoxyd, 0,6%ige Kaliumpermanganatlösung, 20%ige Ammoniummolybdatlösung, 2%ige (klare) Natriumfluoridlösung.

0,1 *g* der Eisenprobe wird in einem 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben aus Jenaer Geräteglas in 15 *ccm* Salpetersäure und 1 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd durch Erwärmen auf 90° gelöst. Zu der heißen Lösung gibt man

[1]) Chem. Ztg. **60**, 726 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 121 (1936). — [3]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **21**, 607 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3799 (1935). — [4]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **9**, 223 (1935/36). Bericht Nr. 109 des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute.

tropfenweise Permanganatlösung hinzu, bis die rote Farbe auch beim Umschütteln bestehen bleibt, worauf 2 *ccm* Salzsäure zugegeben werden. Nach Abkühlen auf 20° wird die Lösung auf 100 *ccm* aufgefüllt und in zwei gleiche Teilvolumina unterteilt. 50 *ccm* versetzt man mit 5 *ccm* Molybdatlösung und nach einer Reaktionszeit von 6 min mit 20 *ccm* Natriumfluoridlösung, die zweite Hälfte der Lösung, die als Ausgleichslösung dient, mit gleich viel Natriumfluoridlösung und 5 *ccm* destilliertem Wasser. Die beiden Lösungen werden nunmehr gegeneinander photometriert, wenn möglich mit Hilfe einer Quecksilberlampe mit vorgeschaltetem Quecksilber-Sonderfilter, und die den gefundenen Extinktionskoeffizienten entsprechenden Siliciumwerte einer Eichkurve entnommen.

Die Genauigkeit der Ergebnisse läßt sich durch Erhöhung der Einwage auf 0,25 *g* noch steigern, wobei die Reaktionszeit jedoch auf 8—10 min zu erhöhen ist und die Lösung mit 19 *ccm* Säure und 2 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd zu erfolgen hat. Diese Methode läßt sich auf alle unlegierten und legierten Stähle anwenden, die ohne Rückstand löslich sind. Etwa zurückbleibende Flocken von Carbidkohlenstoff läßt man vor dem Photometrieren etwas absitzen.

Bei höher legierten Chrom- und Wolframstählen hat sich folgende Arbeitsweise bewährt. 0,25 *g* der Probe werden in einem Erlenmeyerkölbchen mit 1 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd, 10,5 *ccm* Salpetersäure und 10,5 *ccm* Salzsäure bei 90° in Lösung gebracht. Die Lösung wird mit 20 *ccm* heißem destilliertem Wasser, in dem ein Viertel einer Filtertablette von Schleicher & Schüll verteilt ist, verdünnt und durch ein 11 *cm*-Schnellfilter in einen 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben filtriert. Das Filter wird 6mal mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat auf 20° abgekühlt und anschließend auf 100 *ccm* aufgefüllt. Der weitere Analysengang ist gleich dem oben mitgeteilten.

Bei vanadinhaltigen Stählen ist eine Berichtigung von — 0,02% Si notwendig, bei Stählen mit einem höheren Titangehalt als etwa 0,6% ist die Methode nicht anwendbar.

Verfahren II ohne Ausgleichsmessung.

Erforderlich sind die gleichen Lösungen wie im Verfahren I, ferner 3 n-Natronlauge von festgestelltem Siliciumleerwert (in Gefäß aus Nickel oder aus V 2 A-Stahl aufzubewahren).

0,1 *g* der Probe wird in 18 *ccm* Salpetersäure und 1 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd gelöst (vergl. Verfahren I) und ebenso mit Permanganatlösung und 2 *ccm* Salzsäure versetzt. Zu der heißen Lösung werden daraufhin 10 *ccm* Natronlauge zugegeben. Nach Abkühlen auf 20° und Zugabe von 20 *ccm* destilliertem Wasser läßt man 5 *ccm* der Ammoniummolybdatlösung 8—10 min lang einwirken, gibt 20 *ccm* Natriumfluoridlösung hinzu, füllt auf 100 *ccm* auf, schüttelt kräftig durch und photometriert gegen Wasser. Von dem gefundenen Wert ist der Siliciumleerwert der Natronlauge abzuziehen.

Eine allgemeine Anwendbarkeit dieser zweiten Methode ist mit Rücksicht auf die Verschiedenartigkeit des Auftretens des Kohlenstoffs

im Stahl noch nicht sichergestellt; sie wird jedoch zumindest für die Untersuchung von Stählen gleicher Art und Behandlung empfohlen.

Die moderne Form einer Einrichtung zur Gasbestimmung für die Untersuchung von Stählen und Eisenlegierungen durch Vakuumschmelzung im Spiralofen haben R. Castro und A. Portevin[1]) beschrieben. Im einzelnen werden dabei die genaue Arbeitsweise während der Entgasung, die Abführung der Abgase und ihre Analyse und die dabei auftretenden Fehlermöglichkeiten erörtert. Mittels des gleichen Ofens, der sich gegenüber den früheren Ausführungsformen durch einen geringeren Gasdurchflußwiderstand auszeichnet, wurden ferner Absorptionsversuche mit Wasserstoff durchgeführt, um dessen Bestimmungsmöglichkeit neben Sauerstoff und Stickstoff nachzuprüfen.

Bei der Vanadinbestimmung in Hochleistungsstählen mittels der photometrischen Titration haben T. Sômiya und Y. Nakamura[2]) an Stelle einer Neon-Glühröhre eine 5 *cm* starke Kupfer-Kupferoxydzelle und als Lichtquelle eine Wolframdrahtglühlampe verwendet. Einzelheiten über den Aufbau des Prüfgerätes müssen in der Originalarbeit nachgelesen werden. Bei der Titration von Eisensulfat mit Kaliumpermanganatlösung wurden scharf ausgeprägte Titrationskurven erhalten. Für die Vanadinbestimmung in mit Wolfram, Chrom, Molybdän und Kobalt legierten Stählen wird die Probe in der üblichen Weise gelöst, das Wolfram VI-oxyd abgeschieden, das Vanadin mit Kaliumpermanganat oxydiert, daraufhin mit Eisen II-sulfat zu vierwertigem Vanadin reduziert, das überschüssige Eisen II-sulfat mit Ammoniumpersulfat oxydiert und das Vanadin mit Kaliumpermanganat photoelektrisch titriert.

H. Brückner.

Für die Kohlensäurebestimmung in Carbonaten von Metallen, die lösliche saure Phosphate bilden, hat F. Vojíř[3]) die Verwendung von Phosphorsäure empfohlen. Dies gilt insbesondere in den Fällen, bei denen das entsprechende Perchlorat, wie Kaliumperchlorat, schwer löslich ist. Die Absorption des abgespaltenen Kohlendioxyds erfolgt in einem Geißlergerät. H. Brückner.

Für die Halbmikro-Stickstoffbestimmung hat A. R. Ronzio[4]) Verbesserungen angegeben. Die Fehlermöglichkeit, daß an der im Verbrennungsrohr am Ende enthaltenen Kupferspirale Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reduziert wird, läßt sich dadurch ausschließen, daß die Verbrennungsgase zum Schluß über Jodpentoxyd geleitet werden. Dieses wird in einem Ölbad auf 170° erhitzt. Bei Verwendung eines in der Originalarbeit abgebildeten und beschriebenen Nitrometers mit Wassermantel kann das Stickstoffvolumen bereits nach 2 min abgelesen werden.

H. Brückner.

---

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **9**, 555 (1935/36). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **38**, 262 B (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 140 (1936). — [3]) Chem. Listy Vědu Prumysl **29**, 185 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 817 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 122 (1936).

Zur Zinnbestimmung in Cassiteriten bemerkt A. Wogrinz[1]), daß sich zum Aufschluß dieses Zinnerzes am besten die Reduktion im Wasserstoffstrom eignet. In der sauren Lösung des reduzierten Erzes wird das Zinnsalz mit Eisen reduziert und die unverdünnte reduzierte Lösung sofort mit Jodlösung titriert. Salpetersäure und Schwefelsäure dürfen nicht zugegen sein, Platin soll ungünstig und Kupfer verzögernd auf diese Reaktion wirken. Durch die Reduktion des Roherzes im Wasserstoffstrom werden in kürzester Zeit die genauesten Ergebnisse erzielt, wogegen die Schmelzaufschlüsse zu umständlich sind und teilweise auch nicht zu richtigen Ergebnissen führen. W. M. Hartmann.

Für die Bestimmung von Chlorat, Nitrat und Persulfat verwendet P. Ch. Banerjee[2]) VanadinII-sulfat als Reduktionsmittel. Chlorsäure wird in Gegenwart von Schwefelsäure in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre durch Kochen mit VanadinII-sulfat-Lösung quantitativ reduziert. Der Überschuß des Reduktionsmittels, dessen Titer auf bekannte Weise festgelegt werden muß, wird mit 0,1 n-Permanganatlösung zurücktitriert. Zur Bestimmung der Salpetersäure wird die NO_3'-haltige Lösung zu einem großen Überschuß einer schwefelsäurehaltigen VanadinII-sulfat-Lösung gegeben und im Kohlendioxydstrom gekocht. Dabei wird NO_3' quantitativ zu NH_4^+ reduziert. Die Rücktitration erfolgt wie vorher. Auf Persulfat-Ion wirkt VanadinII-sulfat allein weder kalt noch beim Kochen quantitativ reduzierend. Fügt man aber 8 bis 10 Tropfen 0,1 n-Ferriammonsulfatlösung zu und verfährt wie vorher, dann ist die Reduktion vollständig. W. M. Hartmann.

Vanadin und Chrom. Über die Verwendung von Phenylanthranilsäure zur gleichzeitigen Bestimmung von Vanadin und Chrom und zur Bestimmung von Eisen in Erzen berichten W. Ssyrokomski und W. W. Stepin[3]). Bei der Eisenbestimmung kommt man mit nur wenig Phosphorsäure aus. Die Veröffentlichung enthält die Beschreibung der Vanadin- und Chrombestimmung für Erze, Stahl, Gußeisen, Schlacken und Ferrovanadin.

Die verschiedenen Arten der Fällung und Bestimmung des Vanadins als Barium-, Silber- oder Bleivanadat sind von E. Carrière und H. Guiter[4]) in einer Arbeit vergleichend geprüft worden. Die Versuche erstreckten sich auf etwa 0,025 m-Lösungen von Ammoniummetavanadat, Natriumpyro- und metavanadat und von einem Natriumorthovanadat, das eine geringe, bekannte Menge Carbonat enthielt. Der p_H-Wert, der durch Zusatz von Essigsäure oder Natronlauge eingestellt wurde, ist immer in dem Filtrat der gefällten Vanadate (ohne Waschwasser) bestimmt worden. Die Fällungen erfolgten bei Siedehitze und anschließendem Kochen während 10 min.

Bei einem p_H-Wert zwischen 3,5 und 4,5 erhält man mit Bariumchlorid das Bariummetavanadat $Ba(VO_3)_2$, dessen Löslichkeit aber auch

[1]) Rev. Fac. Sci. Univ. Coimbra **6**, 5 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4271 (1937). — [2]) Journ. Indian Chem. Soc. **13**, 301 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3187 (1937). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 263 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3372 (1937). — [4]) Compt. rend. **204**, 1339 (1937).

nach Zusatz von Äthylalkohol noch so groß ist, daß es als Bestimmungsform nicht verwendet werden kann. Bei einem p_H-Wert zwischen 4,5 und 10,8 bildet sich ein Niederschlag, der auf 1 V_2O_5 1 bis 3 BaO enthält. Ein bestimmter BaO-Gehalt dieser Niederschläge konnte aber bei Beibehaltung eines bestimmten p_H-Wertes nicht reproduziert werden. Zwischen den p_H-Stufen 10,8 und 11,4 bildet sich quantitativ das Orthovanadat, das sich als Bestimmungsform verwenden läßt, wenn man die geringe Menge Bariumcarbonat berücksichtigt, die durch den Carbonatgehalt der Natronlauge mitfällt.

Bei der Fällung mit Silbernitrat in essigsaurer Lösung erhält man beim p_H-Wert 4 bis 4,6 gut definiertes Silbermetavanadat $AgVO_3$. Den genannten p_H-Wert erhält man durch Zusatz von 4—8 *ccm* n-Essigsäure zu 50 *ccm* der vorher bei Gegenwart von Phenolphthalein mit Essigsäure neutralisierten Alkalivanadatlösungen. Diese Bestimmungsmöglichkeit ist von Ph. E. Browning und H. E. Palmer[1]) verwertet worden.

In essigsaurer Lösung erhält man mit Bleiacetat bei der p_H-Stufe 4,3—5 quantitativ das Bleiorthovanadat $Pb_3(VO_4)_2$, das als genaueste gravimetrische Bestimmungsform für Vanadinsäure anzusehen ist. Um eine Einwirkung des Kohlendioxyds zu verhindern, müssen die Vanadatlösungen vor der Fällung bei Gegenwart von Phenolphthalein mit Essigsäure bei Siedehitze bis zum dauernden Verschwinden der Rotfärbung neutralisiert werden. Es ist zu beachten, daß bei dieser Fällung Essigsäure frei wird. W. M. Hartmann.

Kohlenstoff, Kohlensäure. Die Bestimmung des Kohlenstoffs in kohlenstoffhaltigen Kiesen haben G. W. Rabowski und A. J. Kuprianowa[2]) nachgeprüft. Sie haben dabei festgestellt, daß die Verbrennung der Kiese mit Bleichromat unter 600° C genaue Ergebnisse liefert.

Als beste Methode zur Ermittlung des Carbonatgehaltes in Bicarbonaten bezeichnen W. I. Ssokolow und J. P. Ssytnik[3]) nach Vergleich der vorhandenen Verfahren die colorimetrische Bestimmungsweise.

Einen neuartigen Kohlensäuremesser zur raschen Bestimmung des im rohen und verarbeiteten Stuckgips enthaltenen Kohlendioxyds bezw. Calciumcarbonats haben E. H. Ellis, D. Rapkin und N. Rudolf[4]) konstruiert. An dem Apparat kann man durch Messung des Drucks, der duch Einwirkung von Salzsäure auf die Proben infolge Freiwerdens von Kohlendioxyd in dem geschlossenen Apparat entsteht, den gesuchten Kohlensäuregehalt unmittelbar ablesen.

Der Apparat besteht aus einem cylindrischen, mit Blei ausgelegten Unterteil und einem Oberteil aus Messingguß. Beide sind mittels einer Greif-Druckklammer und eines zwischengelegten Gummirings hermetisch

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **51**, 238 (1912). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1252 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4998 (1937). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 364 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I 3372 (1937). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 213 T (1937).

zusammenfügbar. Im unteren Teil steht ein Becherglas mit Deckel und darin ein Glascylinder zur Aufnahme der Substanz. Der Oberteil enthält eine Vorrichtung ähnlich dem Aneroidbarometer, die den Druck auf die außerhalb befindliche Zeigervorrichtung überträgt. Das Innenvolumen des Apparates ist mit 186 *ccm* angegeben.

Zur Inbetriebsetzung läßt man in das Becherglas 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) (immer genau gemessen) einfließen. 2 *g* der Probe wägt man auf ein in Filtrierform gefaltetes kleines Filter von 2 *cm* ∅ oder auf etwas ähnliches ab und setzt dies auf den Ständer. Dieser wird in das Becherglas gestellt, dieses wird bedeckt und in den Unterteil gestellt. Der Oberteil wird aufgesetzt und festgeklemmt. Die Zeigervorrichtung wird auf Null eingestellt, dann wird der Apparat so bewegt, daß die Substanz in die Salzsäure fällt. Man schwenkt bisweilen um, bis das Druckmaximum (gewöhnlich in 2 min) erreicht ist und liest ab.

Die Zeigervorrichtung wird gegen ein Quecksilbermanometer kalibriert. Zum Schutz gegen Säureangriff wird das Becherglas bedeckt. Außerdem ist die Innenwand von Unter- und Oberteil mit Rhodium überzogen und der Apparat wird nach jedem Gebrauch ausgewaschen.

Die durch 2 *g* eines 20%igen, künstlich bereiteten Gipsmusters (mit 0,4 *g* $CaCO_3$) beobachtete Drucksteigerung betrug 383 *mm* Quecksilber gegenüber dem berechneten Wert 387. Der geringe Unterschied dürfte durch die Löslichkeit des Kohlendioxyds und durch Fehler beim Ausmessen des Apparates zu erklären sein.

Der durch die Reaktion bedingte Temperaturanstieg von etwa 0,5° kann gewöhnlich vernachlässigt werden, denn bei einem 20%igen Muster macht er etwa 0,1% $CaCO_3$ aus. Der Apparat wurde bei einer bestimmten Temperatur (18° C) geeicht. Für andere Temperaturen geben die Verfasser Korrektionszahlen an. Demnach sind für jeden Grad Celsius bei Einwagen von 2 *g* mit 5,0—10,0—15,0 und 20,0% $CaCO_3$—0,03—0,05—0,08 bezw. 0,11% ab- bezw. zuzurechnen. Die Beleganalysen geben Zahlen, die durchschnittlich eine Kleinigkeit (höchstens 0,09%) unter dem berechneten Wert liegen. W. M. Hartmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Elisabeth Drexler.

Beiträge zur Kenntnis der Ligninbestimmung nach der Schwefelsäuremethode liefern W. Ender und O. Uebel[1]). Bei dieser z. Z. wohl besten Methode der Ligninbestimmung halten die Verfasser den „minimalen Ligninwert" für den richtigen Wert, besonders dann, wenn er sich längere Zeit nicht ändert. Zu dem „minimalen Ligninwert" kommt man dadurch, daß man nach dem Aufschluß von Fichtenholz (vergleichsweise wurden

[1]) Cellulosechemie 17, 102 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 4148 (1936).

auch Buchen- und Kiefernholz untersucht) mit 72%iger Schwefelsäure (bei 10^0 während 10 Stdn., bei 20^0 während $2^1/_2$ Stdn. oder bei 30^0 während $^3/_4$ Stdn.) nicht wie üblich sofort bis auf 3%ige Schwefelsäure verdünnt, sondern das Lignin zuerst mehrmals mit 72%iger Schwefelsäure wäscht und dann erst 3—4 Stdn. mit 3%iger Schwefelsäure kocht. Bei dieser Behandlung sinkt die ermittelte Ligninmenge gegenüber der sonst üblichen Methode von 26,0% auf 25,3%. Bei sofortiger starker Verdünnung fallen noch andere Substanzen aus (unlösliche Reversionsprodukte von Kohlenhydraten).

Vor dem Aufschluß müssen Harze und Fette durch Extraktion mit Äther entfernt werden.

Die Fehlergrenze der Methode liegt bei 0,8%.

Elisabeth Drexler.

Untersuchungen über die Kohlenhydrate als Fehlerquelle bei Ligninbestimmungen führten S. Schmidt-Nielsen und A. Opperud[1]) durch. Die Verfasser vermuteten, daß bei der Behandlung gewisser Meeresalgen, wie Laminaria und Rhodymenia, mit starken Mineralsäuren ähnliche Humifizierungs- und Verharzungsprodukte der Kohlenhydrate entstehen, wie sie R. S. Hilpert und E. Littmann[2]) bei der Behandlung von Kohlenhydraten mit starken Säuren fanden; denn während bei der Behandlung dieser Algen mit Thioglycolsäure nach der Methode von Bror Holmberg[3]) kein Lignin gebildet wird, läßt sich nach der Behandlung mit starken Säuren eine beträchtliche Menge Lignin nachweisen[4]). Die Behandlung von Arabinose, Xylose, Fucose, Methylfucosid, Rhamnosehydrat, Methylrhamnosid, Glucose, Fructose, Galactose, Maltose, Cellobiose, Saccharose, Stärke, Glykogen, Filtrierpapier, Baumwolle, Celluloseacetat, Inulin, Cupraminseide und Viscoseseide mit verschiedenen Säuren (72%iger Schwefelsäure, 66%iger Schwefelsäure und konz. Salz- und Schwefelsäure nach Halse) während 28 Stdn. bei 20^0 führte zu dem Ergebnis, daß nur bei Behandlung mit der stärksten Schwefelsäure und der Salzsäure-Schwefelsäure-Mischung Lignin-Bildung auftritt, und zwar vor allem bei Xylose, Fructose und den fructosehaltigen Polysacchariden Saccharose und Inulin. Während Fucose und reinste Cellobiose kein Lignin liefern, wurden bei der Behandlung eines aus Filtrierpapier hergestellten Cellobiosesirups mit 72%iger Schwefelsäure 2,9 g/100 g, bei der Behandlung von zwei Kunstseidenproben 0,6—0,8 g/100 g an Lignin gefunden.

Aus Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur, die an Arabinose, Xylose und Fructose vorgenommen wurden, ging hervor, daß Abweichungen in den Versuchstemperaturen die Ergebnisse stark beeinflussen. Diesem Umstand sind zum Teil wohl auch die höheren Werte bei den Versuchen von Hilpert und Littmann zuzuschreiben. Bei

[1]) Kongr. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **9**, 16 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3708 (1936). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1551 (1934); vergl. diese Ztschrft. **107**, 230 (1936). — [3]) Ing. Vetenskaps Akad. (Iva) Nr. 131; durch Chem. Zentrbl. **107**, 93 (1936). — [4]) Vergl. Papirjournalen, Oslo **24**, 77 (1936).

Versuchen an Fructose stimmten die Werte aus verschiedenen nach der Methode von Halse bei 20° vorgenommenen Versuchen auffallenderweise nicht überein: es wurden einmal 13,6, ein anderes Mal 25,9 *g*/100 *g* an Lignin gefunden. Die Verfasser weisen noch darauf hin, daß es wegen der Unsicherheitsmomente bei dem Säureverfahren zur Ligninbestimmung dringend notwendig wäre, von den Restmethoden abzugehen.
Elisabeth Drexler.

Über die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Celluloseesterlösungen und über Versuche zur Ermittlung des spezifischen Gewichts der Doppelverbindungen von Nitrocellulose mit Aceton und p-Methylcyclohexanon berichten W. Kumichel und C. Trogus[1]). Die Verfasser erwähnen, daß bei diesen Systemen nicht Additivität der spezifischen Volumina von Dispersionsmittel und gelöster Phase, sondern Volumkontraktion herrsche, und daß durch Extrapolation auf die Konzentration der Lösung das spezifische Gewicht der Doppelverbindung ermittelt werden könne, da die Abnahme des spezifischen Volumens der Zunahme der Konzentration proportional sei. Bei der Errechnung des spezifischen Gewichts einiger Doppelverbindungen von Kollodium und Trinitrocellulose mit Aceton und p-Methylcyclohexanon fanden die Verfasser befriedigende Werte und kamen daher zu der Ansicht, daß sich durch den Vergleich von auf diesem Wege extrapolierten Daten mit röntgenographischen Ergebnissen die wahrscheinliche Zusammensetzung von Doppelverbindungen ermitteln läßt. Elisabeth Drexler.

Auf eine schnelle und rationelle Methode zur Cellulosebestimmung weisen A. I. Ljutenberg und J. A. Mierer[2]) hin. Ein Vergleich der Methoden von Henneberg-Stohmann (I), U. H. Puranen und E. S. Tomula, K. Kürschner und A. Hanak (II) und K. Scharrer und K. Kürschner[3]) bei der Bestimmung von Cellulose in entölten Baumwoll-, Hanf-, Ricinus- und Sonnenblumensamen erwies, daß Methode II gute Ergebnisse, dagegen Methode I auch nicht annähernd konstante Werte liefert. Elisabeth Drexler.

Die Methodik der Bestimmung des Lignins und der Cellulose in Pflanzensubstanz beschreibt W. S. Smirnow[4]). 1—5 *g* der gut zermahlenen Pflanzensubstanz versetzt man, nach 3stündiger Extraktion im Soxhlet-Apparat mit Alkohol-Benzol und nachheriger Trocknung bei 105°, mit je 10 *ccm* 72%iger Schwefelsäure je *ccm* und läßt das Gemisch 3 Stdn. stehen. Wenn die Cellulose in Lösung gegangen ist, verdünnt man mit der 15fachen Menge Wasser, erhitzt 3 Stdn. zum Sieden und filtriert danach durch einen Goochtiegel, bis das Filtrat mit Fehlingscher Lösung nicht mehr reagiert. Hierauf wird der Tiegelinhalt gewogen und im Filtrat die Glucose bestimmt. Elisabeth Drexler.

---

[1]) Cellulosechemie **17**, 97 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4218 (1936). — [2]) Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 1184 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4949 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 142 (1936). — [4]) Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 1519 (1934); durch Chem Zentrbl. **106**, II, 3137 (1935).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von
W. Dehio. R. Klockmann.

Tabak und Tabakrauch. Die Bestimmung des Ammoniaks neben Pyridinbasen im Tabak und Tabakrauch, die auch von L. Barta und E. Toole[1]) ausgeführt worden ist, läßt sich nach W. Preiß[2]) in einer kohlensäurefreien Lösung gegen viel Phenolphthalein mit praktisch genügender Genauigkeit maßanalytisch ausführen. Im Destillat des mit Magnesiumoxyd versetzten Tabaks oder der Tabakrauchlösung bestimmt man in bekannter Weise das Nicotin durch Fällung mit Pikrinsäure. Dann versetzt man das Filtrat der Nicotinfällung im Destillationskolben mit 15%iger Natronlauge bis zur Neutralisation gegen Phenolphthalein, setzt 50 *g* Natriumchlorid und 1—2 *g* Magnesiumoxyd hinzu und destilliert mit Wasserdampf 100—120 *ccm* in vorgelegte 0,1 n-Salzsäure. Durch Prüfung mit Neßlers Reagens oder durch Titration gegen Methylorange überzeugt man sich nach Wechseln der Vorlage davon, daß alle Basen übergegangen sind, und titriert dann das erste Destillat in einem Erlenmeyerkolben gegen wenig Methylorange (Methylorangewert). Dann setzt man einen Überschuß von 5—10 *ccm* 0,1 n-Salzsäure hinzu, vertreibt die Kohlensäure durch 5 min langes Sieden, fügt etwa 1,5 *ccm* Phenolphthaleinlösung (DAB VI) zu und gibt nach dem Abkühlen so lange 0,1 n-Natronlauge hinzu, bis die Lösung deutlich rot gefärbt ist. Hierzu genügt meistens ein Zusatz von Lauge, der um etwa 1—2 *ccm* die vor dem Kochen zugesetzte Salzsäuremenge übersteigt. Darauf titriert man sofort mit 0,1 n-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rosafärbung. Die Differenz zwischen der Gesamtsäuremenge und dem Laugenverbrauch (Phenolphthaleinwert), multipliziert mit 1,7, ergibt die Menge Ammoniak in Milligramm. Der Säureverbrauch gegen Methylorange ergibt die Gesamtmenge an Basen ohne Nicotin und die Differenz zwischen dem Methylorangewert und dem Phenolphthaleinwert die Menge Pyridinbasen, ausgedrückt in 0,1 n-Lösung. Dieser letztere Wert, multipliziert mit 7,91, ergibt die Menge Pyridinbasen, ausgedrückt in Milligramm Pyridin.

In einer weiteren Arbeit beschreibt W. Preiß[3]) seine Arbeitsweise bei der Bestimmung von Nicotin, Ammoniak, Pyridinbasen und Teer im Tabakrauch. Wenn auch die Gesamtwirkung des Tabakrauchs überwiegend auf der Nicotinwirkung beruht, so spielt doch das Zusammenwirken der einzelnen Rauchbestandteile dabei eine Rolle, so daß die Bestimmung der anderen Rauchbestandteile oftmals nicht zu umgehen ist.

Was die teerartigen Stoffe anbetrifft, so haben I. Traube und K. Skumburdis[4]) hierzu eine colorimetrische Methode angegeben. Da es aber bis jetzt an einer genaueren Kenntnis der teer- oder harzartigen

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 57 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 189 (1936). — [3]) Pharm. Zentralhalle **77**, 437, 453 (1936). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 55 (1936).

Destillationsprodukte des Tabakrauchs fehlt, erscheint es angebracht, alle in Chloroform löslichen Produkte, die man bei einer bestimmten Behandlung der Tabakrauchlösung erhält, als Tabakteer zusammenzufassen. Um nun für alle Werte der genannten Stoffe eine bessere Übereinstimmung zu erzielen, gibt Preiß einen Arbeitsgang an, der sich bei zahlreichen Untersuchungen gut bewährt hat. Selbstverständlich ist eine einheitliche Normung des künstlichen Verrauchens der Tabakerzeugnisse eine Vorbedingung zur Erzielung gleichmäßiger Ergebnisse. Preiß verwendet die von B. Pfyl und Ottilie Schmitt[1]) angegebene Art des Verrauchens und auch den dazu vorgeschlagenen Apparat.

Vor der Untersuchung soll das Rauchgut durch Lagern im Exsiccator über gesättigter Calciumnitratlösung auf den mittleren Feuchtigkeitsgrad der Luft (55%) gebracht werden. Soll eine Wasserbestimmung im Tabak ausgeführt werden, so zerkleinert man das Produkt zuerst grob, wägt einige Gramm ein und läßt sie anfangs bei Zimmertemperatur lufttrocken werden. Der dabei eintretende Gewichtsverlust ist zu der eigentlichen Wasserbestimmung hinzuzuzählen; bei lufttrockener Ware ist diese Vorbehandlung überflüssig. Die lufttrockene Substanz pulverisiert man fein (Sieb Nr. 6 nach D A B VI), wägt 0,5—1,0 *g* in ein breites Wägegläschen ein, trocknet 4—5 Stdn. bei 50—55°, läßt im Exsiccator über Chlorcalcium erkalten und wägt dann.

Zur Nicotinbestimmung im Hauptrauch verwendet Preiß das Verfahren nach B. Pfyl, empfiehlt aber, wegen des Auftretens von Nornicotin auch die Bestimmung der Jodeosinzahl auszuführen. Zur Ausschaltung der geringen Löslichkeit des Nicotindipikrats empfiehlt Preiß, das Destillat nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure auf etwa 100 *ccm* einzudampfen und dann erst, nach Neutralisation gegen Methylrot, die Pikrinsäurefällung auszuführen. Um Verluste an Pyridinbasen bei der sauren Destillation zu vermeiden, wird die Beschickung der Waschflaschen beim Rauchversuch nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Salzsäure empfohlen. Um der Nicotinbestimmung die Teerbestimmung anzuschließen, schüttelt Preiß die saure Rauchlösung nach dem Ablassen des Chloroforms nochmals mit etwa 15—20 *ccm* Chloroform aus, vereinigt die beiden Chloroformschichten und schüttelt sie mit etwa 30 *ccm* 0.01 n-Salzsäure aus. Nach der Salzsäurebehandlung filtriert man die Chloroformlösung durch ein mit Chloroform getränktes Filterchen, destilliert das Chloroform im Wasserbad ab, trocknet den Rückstand über Chlorcalcium und wägt die Teerprodukte. Zur Nicotinbestimmung bringt man die sauren Lösungen zusammen mit dem Filter, durch welches die Chloroformschicht filtriert worden ist, in den Destillierapparat zur Wasserdampfdestillation und verwendet das Filtrat der Dipikratfällung zur Bestimmung von Ammoniak und Pyridinbasen in der vorher angegebenen Weise.

Für die Untersuchung des Nebenrauches verweist Preiß auf die Arbeiten von L. Barta und E. Toole[2]), A. Wenusch[2]), C. Pyriki[2]) u. a.,

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 476 (1928). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 57 (1936).

die diese Untersuchungen in verschiedener Weise ausgeführt haben. Da sich hier die Absorption der Basen schwieriger gestaltet als im Hauptrauch und auch vermutlich im Nebenrauch das Nicotin von Teerbestandteilen in besonderem, kolloidem Zustand begleitet ist, erwies es sich als zweckmäßig, sechs Waschflaschen hintereinander zu schalten. Die beiden ersten Waschflaschen beschickt man mit 30 *ccm* 0,1 n-Salzsäure und 50 *ccm* Chloroform, die dritte mit 50 *ccm* 0,5 n-Salzsäure, die vierte mit 50 *ccm* Wasser, die fünfte mit 50 *ccm* 0,1 n- und die sechste mit 50 *ccm* 0,2 n-Salzsäure. Zwischen die zweite und dritte Waschflasche wird noch ein weites Glasrohr eingeschaltet, welches lose mit Watte gefüllt ist. Nach Beendigung des Versuches wäscht man die Watte mit Chloroform und verdünnter Salzsäure aus. Die erste Waschflasche ist durch einen Normalschliff mit einem nach unten gekehrten Trichter von etwa 8 *cm* Durchmesser verbunden, und die Glutzone des in waagerechter Lage in den Rauchapparat eingesetzten Rauchguts befindet sich unter der Mitte des Trichters. Dieser ragt in einen Schutzmantel hinein, der eine Öffnung zum Durchführen des Rauchguts und eine Klappe zum Anzünden enthält. Der absaugende Luftstrom darf die Glutzone nicht beeinflussen, und es darf dabei nicht zu rascherem Verglimmen kommen. Nach Beendigung des Verrauchens behandelt man den vereinigten Inhalt sämtlicher Waschflaschen ebenso wie beim Hauptrauch, indem man ihn 2mal mit Chloroform und die Chloroformlösung noch 1mal mit 0,01 n-Salzsäure ausschüttelt. Bei der Bestimmung der einzelnen Rauchbestandteile werden einige Abänderungen der Methoden vorgeschlagen. Wegen des hohen Gehaltes an Ammoniak im Nebenrauch dampft man die saure Rauchlösung vor der Destillation des Nicotins etwas ein; nach der Entfernung des Nicotins neutralisiert man sie dann im Destillationskolben mit Lauge gegen Phenolphthalein, fügt schnell 70—100 *g* Natriumchlorid und 2 *g* Magnesiumoxyd hinzu und destilliert die Basen mit Wasserdampf über. Bei Zigaretten legt man etwa 50 *ccm* 0,1 n-Salzsäure vor und destilliert 300—400 *ccm* über. Nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure dampft man auf 100 *ccm* ein, neutralisiert gegen Methylrot und fällt das Nicotin nach B. Pfyl und Ottilie Schmitt[1]) mit 50 *ccm* einer 20 m-Pikrinsäurelösung. Von dem auf 250 *ccm* aufgefüllten Filtrat der Nicotinfällung neutralisiert man 100 *ccm* gegen Phenolphthalein und bestimmt darin nach Zusatz von 50 *g* Natriumchlorid und 2 *g* Magnesiumoxyd Ammoniak und Pyridin.

Bei Zigarren (bis etwa 25 *g* Einwage) destilliert man etwa 600 *ccm* ab, legt 30 *ccm* n-Salzsäure vor, dampft nach Auffüllen auf 600 *ccm* die Hälfte der Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure auf etwa 100 *ccm* ein und nimmt in diesen die Nicotinfällung vor. Das Filtrat davon wird wie oben auf 250 *ccm* aufgefüllt, von denen jedoch nur 50 *ccm* zur Bestimmung von Ammoniak und Pyridinbasen benutzt werden, da im Nebenrauch der Zigarren sehr viel Ammoniak neben wenig Nicotin enthalten ist.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 476 (1928).

Der Tabakteer wird ebenso bestimmt, wie beim Hauptrauch angegeben worden ist. Die Bestimmung des Nicotingehalts im Stummel erfolgt ebenso wie die Bestimmung des Nicotins in Tabak nach Zugabe von 5 *g* Natriumhydroxyd und 50 *g* Natriumchlorid. Eine Bestimmung von Ammoniak und Pyridinbasen im Stummel erübrigt sich, da diese Verbindungen nur in kleinen Mengen vorhanden sind.

Weiterhin hat Preiß die Wirkungen einiger Entnicotinisierungsspitzen auf ihre Wirksamkeit untersucht und die für Nicotin, Ammoniak, Pyridinbasen und Teer gefundenen Verringerungen tabellarisch zusammengestellt. Bei der mit Silicagel gefüllten Spitze (Denikoteaspitze) fand er die früher veröffentlichten Ergebnisse anderer Untersucher bestätigt, doch konnte er beweisen, daß bei der großen Strömungsgeschwindigkeit beim normalen Rauchen sich das Absorptionsgleichgewicht nicht einstellen kann, so daß die absorbierende Wirkung sonst guter Absorptionsmittel nur gering ist. Weiterhin konnte er zeigen, daß beim Rauchen mit einer Spitze auf eine kleine Stummellänge mehr Nicotin vom Raucher aufgenommen wird als beim Rauchen auf normale Stummellänge. Preiß hebt noch hervor, daß das künstliche Verrauchen nach der Methode von Pfyl und Schmitt dem natürlichen Rauchvorgang entspricht.

Zur Bestimmung von Nicotin in Machorkatabak gibt M. G. Rytikow[1]) eine mikroanalytische Schnellmethode an. Man vermischt 10 min lang 1 *g* des fein vermahlenen Machorkapulvers mit 1 *g* gelöschtem Kalk und 3 *ccm* Wasser und mischt dann 1 *g* gebrannten Gips hinzu. Nun fügt man 20 *ccm* reines Toluol hinzu, schüttelt 1 min und filtriert. 10 *ccm* des Filtrats versetzt man mit 5 *ccm* Wasser und 5 Tropfen alkoholischer Lackmuslösung und titriert unter Benutzung einer Mikrobürette mit 0,1 n-Schwefelsäure bis zur Violettrosafärbung der wäßrigen Schicht. 1 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure entspricht 0,0162 *g* Nicotin.

J. E. Muñoz[2]) bezeichnet seine Methode zur Bestimmung des Nicotins in Nicotinsäften und Tabak als eine neue Methode, doch ist sie schon in derselben Ausführung früher von W. Mohr[3]) bekanntgegeben worden.

Über die Brauchbarkeit ihrer mikrotitrimetrischen Bestimmung des Nicotins in Tabaken von verschiedenem Nicotingehalt schreiben J. Bodnár und vitéz L. Nagy[4]), daß sie die verschiedensten Tabake, auch solche, die als nicotinarm bezeichnet waren, im Vergleich zu der bereits erwähnten Methode nach B. Pfyl und Ottilie Schmitt nachgeprüft haben. Sie fanden dabei, daß, wenn man an Stelle der früher vorgeschriebenen Natronlauge eine solche von 4% zum Auslaugen des Tabaks verwendet, man zu Resultaten gelangt, die nur um hundertstel Prozente von den nach der Methode von Pfyl und Schmitt erhaltenen abweichen. Außer der genannten Abänderung bleibt die Ausführung der schon früher[5]) beschriebenen Mikromethode unverändert.

[1]) Tabak-Ind. (russ.) 1936, Nr. 9, S. 22; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2896 (1937). — [2]) An. Univ. central Ecuador **53**, 251 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 297 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **100**, 358 (1935). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 191 (1937). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 307 (1932).

Über die Mengen der beim Rauchen auftretenden Stoffe veröffentlicht W. Preiß[1]) Untersuchungen, aus denen hervorgeht, daß die Gesamtwirkung des Rauchens durch ein Zusammenwirken aller im Rauch vorhandenen Stoffe bedingt wird. Die größte Wirkung übt dabei natürlich der Nicotingehalt aus, doch sind auch andere Faktoren zu berücksichtigen. Die Nicotinwirkung ihrerseits ist in erster Linie abhängig von der Größe der Resorption im Organismus und diese wiederum von der Nicotinmenge im Hauptrauch, von der durch den Tabakteer bedingten dispersen Verteilung des Nicotins und der anderen Bestandteile des Hauptrauchs sowie von dessen Säuregehalt (ob das Nicotin frei oder gebunden im Rauch vorliegt) und weiter von den mitabgelagerten bezw. an die wirksame Substanz gebundenen Stoffen. Endlich ist auch die Rauchwirkung noch von der Konstitution des Rauchers selbst sowie von seiner Rauchweise abhängig.

Für die Beurteilung der Stärke von Rauchwaren gibt A. Wenusch[2]) wissenschaftliche Grundlagen an. Zuerst gibt er eine Zusammenstellung der verschiedenen Stärkegrade von Zigarren, berechnet nach ihrem Nicotingehalt. Bis jetzt besteht die Ansicht, die Stärke des Tabaks, wenigstens bei Zigarren, nehme proportional dem Nicotingehalt zu[3]). Dagegen beobachtet man häufig, ebenfalls besonders bei Zigarren, daß solche von gleicher Machart, gleichem Gewicht und gleichem Nicotingehalt eine sehr verschiedene physiologische Wirkung besitzen. Diese Unterschiede zeigen sich besonders deutlich bei Zigarren, welche hauptsächlich Brasiltabak oder Javatabak enthalten. Diese verschiedene physiologische Wirkung zeigt sich nicht nur bei Zigarren, die aus Tabaken der alkalischen Gruppe bestehen, sondern auch bei Zigaretten aus Tabaken der sauren Gruppe[4]), obwohl sie den gleichen Nicotingehalt besitzen. Für diese Tatsache findet Wenusch eine Erklärung in der von ihm als Nicotinschub bezeichneten Erscheinung[5]). An Hand verschiedener Versuche, die durch Abbildungen einiger kleiner Apparate ergänzt werden, zeigt er, daß die Stärke von Zigaretten aus Tabaken der sauren Gruppe, deren Rauch gewöhnlich inhaliert wird, durch die Zusammenballfähigkeit der Nicotinsalze des Rauches ausschlaggebend beeinflußt wird, während die Stärke von Zigarren aus Tabaken der alkalischen Gruppe, deren Rauch gewöhnlich nicht inhaliert wird, von der Größe des Nicotinschubs abhängt. Wenusch nimmt an, daß diese Zusammenballung der Nicotinsalze in bedeutendem Maße von der Menge und Beschaffenheit der im Rauch vorhandenen Harze, Harzsäuren und höheren Kohlenwasserstoffe abhängig ist und nicht von der Menge des im Tabak enthaltenen Nicotins. Der Nicotinschub hängt, nach seiner Meinung, ebenfalls nicht vom Nicotingehalt des Tabaks, sondern von der Alkalität des Rauches ab. Der Unterschied in der Nicotinablagerung zeigt sich deutlich bei dem Haupt-

[1]) Reichsgesundheitsblatt 1936, Nr. 50, S. 930. — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 176 (1937). — [3]) H. Brückner, Die Biochemie des Tabaks, S. 129 (1936). — [4]) A. Wenusch, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 536 (1935); vergl. diese Ztschrft. **108**, 362 (1937). — [5]) Fachl. Mitt. österr. Tabakregie 1931, Nr. 3, S. 1.

stromrauch von Zigarren und Zigaretten an einem Beispiel, das Wenusch anführt. Er hat den Rauch durch eine horizontale Reihe von neun mit Gummischläuchen verbundenen Glasrohren geleitet und dann die in jedem einzelnen Rohr abgelagerten Nicotinmengen bestimmt. Dabei zeigte sich ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen Zigarren- und Zigarettenrauch. Bei Zigaretten betrug der Nicotingehalt im ersten Röhrchen nicht einmal $^1/_{10}$ mehr als im letzten Röhrchen, während bei Zigarren im ersten Röhrchen 10mal mehr Nicotin abgelagert war als im letzten. Da bei Zigarren die Zusammenballung der Nicotinsalze für ihre physiologische Wirkung keine so bedeutende Rolle spielt wie gerade der Nicotinschub, der nach seinen Untersuchungen erst beginnt, wenn die Glutzone über die Hälfte der Zigarre fortgeschritten ist, und der bei weiterem Fortschreiten schnell steigt, so handelt es sich hier wohl hauptsächlich um freies Nicotin. Zur Bestimmung der Stärke der Rauchmaterialien hat Wenusch einen Apparat konstruiert, wie ihn Abb. 19 zeigt. Zu dessen Handhabung ist noch

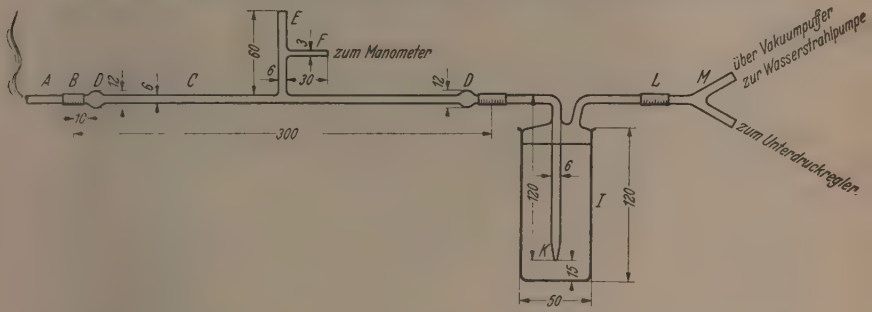


Abb. 19.

anzuführen, daß der Gummischlauch B, in welchen die zu untersuchende Zigarre oder Zigarette A eingeschoben wird, wohl weich sein soll, aber das Rauchmaterial nicht pressen darf. Die am Rohr C befindlichen Kugeln D sollen einen Durchmesser von 12 *mm* haben. Der Ansatz F soll durch einen sehr engen Schlauch mit einem Quecksilbermanometer verbunden sein; ferner muß das Rohr E mit der Fingerkuppe bei jedem Zug geschlossen werden. Das in das Glasgefäß I mündende Rohr ist in eine Spitze K ausgezogen, deren kleinster innerer Durchmesser 0,5 *mm* beträgt und die sich 15 *mm* über dem Boden des Glasgefäßes befinden soll. Die gewogenen und mit Strichen eingeteilten Fabrikate (siehe später) werden mit einem Unterdruck von 10 *mm* abgeraucht, indem alle 20 Sekunden ein Zug durch Verschließen der Öffnung E mit der Fingerkuppe gemacht wird, wobei die Glutzone bis zum nächsten Teilstrich fortzuschreiten hat. Nach Beendigung des Versuches spült man den Inhalt des Rohres C mit heißem Wasser, Alkohol und Äther in eine Schale, säuert mit Schwefelsäure an und vertreibt den Alkohol und Äther auf dem Wasserbad. Ebenso verfährt man mit dem Belag des im Glasgefäß I befindlichen Rohres und dem Belag am Boden des Glasgefäßes (gesondert von C). Dann spült

man den Inhalt jeder Schale in einen Kolben, alkalisiert stark mit Natronlauge und destilliert im Wasserdampfstrom wie üblich. In beiden Destillaten (etwa 150 *ccm*) fällt man das Nicotin durch Zugabe von 50 *ccm* konz. wäßriger Pikrinsäurelösung. Man läß 24 Stdn. stehen und filtriert durch gewogene Tiegel mit Tonfilterplatte, welche mit Pikrinsäurelösung behandelt und bei 80° getrocknet worden sind. Dann trocknet man die Tiegel bei 80° und wägt sie. Durch Multiplikation der Auswage mit 0,27 erhält man die Menge Nicotin im Destillat. Das im Rohr C gefundene Nicotin gibt in der Hauptsache die Größe des Nicotinschubs an und das im Glasgefäß gefundene gestattet ein Urteil über die Zusammenballfähigkeit der Nicotinsalze. Zum Schluß seiner Arbeit gibt Wenusch die Resultate seiner Versuche für eine Zigarre (1,88% Nicotin, 4,59 *g* verraucht) und fünf Zigaretten (0,98% Nicotin, 4,05 *g* verraucht) an, die bei 10 *mm* Unterdruck verraucht wurden. Bei der Zigarre fanden sich 0,0053 *g* Nicotin im Rohr und 0,0144 *g* Nicotin im Glasgefäß, während bei den Zigaretten 0,0011 *g* Nicotin im Rohr und 0,0142 *g* Nicotin im Belag des Glasgefäßes gefunden wurden.

In einer Arbeit über den Nicotingehalt des Hauptstromrauches von dicken und dünnen Zigaretten beschäftigt sich A. Wenusch[1]) anfangs mit dem Begriff „Unterdruck", der offenbar nicht immer richtig verstanden wird, und legt ihn als jene Druckdifferenz in Millimeter Quecksilber fest, welche während des Zuges zwischen Außenluft und Mund (bezw. Mundstückraum) auftritt. Dann wendet Wenusch sich gegen eine Arbeit von C. Pyriki[2]), in welcher letzterer angibt, daß er beim Verrauchen mit der Apparatur nach Pfyl Unterdrucke von 30—40 und 50 *mm* Pipettenvolumen angewendet hat. Wenusch wendet sich auch gegen die Feststellung Pyrikis, daß bei Anwendung eines konstanten Unterdrucks praktisch keine Unterschiede in der Brenngeschwindigkeit zwischen dem Anfang und dem Ende des Fabrikates eintreten. Er ist der Ansicht, daß Pyriki mit viel niedrigeren Unterdrucken abraucht, als dem normalen Rauchvorgang entsprechen. Seiner Ansicht nach ergibt sich die Notwendigkeit, bei Rauchanalysen solche Unterdrucke zu verwenden, die dem der Raucher angepaßt sind, und ferner mit jedem Zug gleichviel abzurauchen, da im allgemeinen in gleichen Zeiten auch gleiche Mengen verraucht werden. Um dieses zu ermöglichen, schlägt Wenusch vor, das abzurauchende Stück der Zigarette mit einem weichen Bleistift in so viel gleiche Teile zu teilen als Züge gemacht werden sollen. Diese Strichelung gelingt sehr rasch, wenn man die Teilung auf einem Karton aufträgt und diesen an die Klebenaht der Zigarette auflegt. Wenusch gibt an, daß A. Winterstein und E. Aronson zu dem Ergebnis gekommen sind, daß bei dünnen Zigaretten weniger Nicotin in den Rauch übergeht als bei dicken. Zu seinen Rauchversuchen hat Wenusch eine besondere Apparatur benutzt, wie sie Abb. 20 (S. 217) zeigt. Bei Benutzung dieser Apparatur wäre noch folgendes zu erwähnen: Der Gummischlauch B muß weich sein und so weit, daß die

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 213 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **108**, 362 (1937).

Zigarette A luftdicht, aber ohne Pressung eingeschoben werden kann. Das Glasrohr C hat einen Durchmesser von 8 *mm* und zwei in einer Ebene liegende Ansätze, von denen der eine mit dem Manometer D verbunden ist, während der andere noch eine Abzweigung hat, die ihn mit dem Druckregler F verbindet. Die beiden Ansätze sollen 10 *cm* lang sein und müssen senkrecht aufwärts stehen. Der Druckregler besteht aus einer Blechtrommel, die zahlreiche feinste Löcher hat und teilweise dicht von einer Samthülse umschlossen ist. Diese Löcher können durch Drehen ganz oder teilweise von Samt verdeckt werden und so die Luft in verschiedenem Ausmaß einlassen. Die fünf Waschflaschen H mit Glasfilterboden werden mit sehr verdünnter Schwefelsäure beschickt. Der große Glasballon I dient als Vakuumpuffer.

Bei der Inbetriebsetzung wird die Wasserstrahlpumpe so stark aufgedreht, daß bei eingesetzter Zigarette, geschlossenem Druckregler und

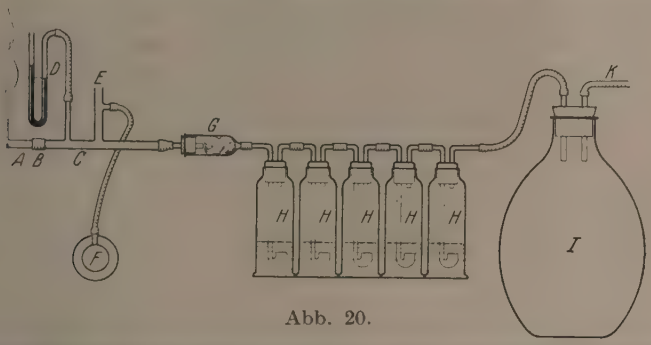


Abb. 20.

mit der Fingerkuppe geschlossener Öffnung E der gewünschte Unterdruck entsteht. Nach dem Anzünden der Zigarette steigt der Unterdruck an und kann durch Drehen des Druckreglers wieder eingestellt werden. Nach Ablauf der Rauchpausen wird die Öffnung E mit der Fingerkuppe verschlossen und so lange geschlossen gehalten, bis die Glutzone bis zum nächsten Bleistiftstrich vorgeschritten ist. Gegen Ende der Zigarette tritt ein Druckabfall ein, welcher auch beim natürlichen Rauchen zu beobachten ist, doch soll der Unterdruck nicht unter die Hälfte des Anfangswertes sinken. Tritt während des Versuches ein zu starkes Sinken des Unterdrucks ein, so ist der Druckregler zu schließen oder die Wasserstrahlpumpe stärker aufzudrehen. Für jeden Versuch verrauchte Wenusch zehn Zigaretten auf eine Stummellänge von 13 *mm*, so daß tatsächlich 55 *mm* abgeraucht wurden. Bei den dickeren Zigaretten von 8,5 *mm* Durchmesser wurde eine Teilung zu je 2,5 *mm* vorgenommen. Bei den dünnen Zigaretten von 7 *mm* Durchmesser wurden für die meisten Versuche gleichfalls Teilungen zu 2,5 *mm* ausgeführt, und nur bei einzelnen Versuchen wurden die Zigaretten in Teile zu 3,66 *mm* eingeteilt.

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, daß die Menge des im Hauptstromrauch wiedergefundenen Nicotins sehr hoch war. Hierzu bemerkt

Wenusch, daß er schon beobachtet hat, daß die gegenwärtig benutzten Tabake durchschnittlich weniger Nicotin enthalten als die Tabake früherer Ernten, dafür aber mehr Nicotin in den Hauptstromrauch abgeben. Ob diese Erscheinung auf das langsamere freiwillige Verglimmen zurückzuführen ist, läßt sich noch nicht entscheiden; möglicherweise ist sie auch in der neuen Abrauchmethode zu suchen. Die zu den Versuchen verwendeten Zigaretten, deren Tabak einen Wassergehalt von 12% besaß, verglimmten freiwillig in 22—23,5 min, während andere Zigaretten dazu 12—15 min benötigten. Interessant ist auch der Abfall des Nicotins im Rauch bei sinkendem Unterdruck. Es ist noch zu erwähnen, daß unter gleichen Bedingungen trockne Zigaretten etwas mehr Nicotin in den Hauptstrom abgeben als feuchte. Jedenfalls hat das Format der Zigarette keinen Einfluß auf die Menge des in den Hauptstromrauch übergehenden Nicotins, es sei denn, daß es sich um besonders trockne Tabake handelt, bei denen allerdings die dünnen Zigaretten etwas weniger Nicotin in den Hauptstromrauch abgeben als die dicken.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Kohlenhydrate des Tabaks wird von J. I. Kowalenko[1]) angegeben, die zur Bestimmung der Kohlenhydrate und anderer, Fehlingsche Lösung direkt reduzierender Stoffe und damit zur Bewertung der Tabakqualität dient. Man schüttelt dazu 5 *g* Tabak in einem 250 *ccm*-Meßkolben mit siedendem Wasser 10 min lang, kühlt ab und füllt zur Marke auf. Dann klärt man die Flüssigkeit, d. h. man schüttelt 50 *ccm* davon mit 3 *ccm* basischer Bleiacetatlösung 5 min lang und fällt das überschüssige Blei mit 4 *ccm* 10%iger Sodalösung, worauf man sofort filtriert. Vom Filtrat gibt man genau 28,5 *ccm* (entsprechend 0,5 *g* Einwage) in einen Erlenmeyerkolben, fügt 21,5 *ccm* Wasser hinzu und bestimmt das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung nach der Methode von Bertrand oder Schoorl. Zur direkten Bestimmung des Reduktionsvermögens der Kohlenhydrate und Polyphenole des Tabaks entnimmt man der im wäßrigen Auszug gebildeten Trübschicht 10 *ccm* (= 0,2 *g* Tabak), verdünnt sie mit 40 *ccm* Wasser, gibt Fehlingsche Lösung hinzu und analysiert nach Bertrand oder Schoorl.

Eine genaue Arbeitsweise zur Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate im Tabak veröffentlicht C. Pyriki[2]). Zur Herstellung des Extraktes bringt man 5 *g* des gepulverten Tabaks (bei zuckerarmen Tabaken mehr) zusammen mit einer Messerspitze Calciumcarbonat in einen 150 *ccm*-Meßkolben, übergießt die Einwage mit 100 *ccm* heißem Wasser und erhitzt $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad unter gelegentlichem Umschütteln. Nach dem Abkühlen füllt man zur Marke auf, koliert die Flüssigkeit ab, preßt den Rückstand aus und filtriert.

Bestimmung der Gesamtreduktion des Extraktes. a) Zur direkten Reduktion des Extraktes vor der Hydrolyse versetzt man 15 *ccm* des klaren Filtrats (= 0,5 *g* Tabak) mit je 25 *ccm* Fehlingscher Lösung I und II und 10 *ccm* Wasser und bringt das Ganze auf 100 *ccm*.

[1]) Tabak-Ind. (russ.) 1936, Nr. 2, S. 10; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 460 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 196 (1937).

Man erhitzt zum Sieden und erhält 2 min im Sieden, setzt darauf 100 *ccm* destilliertes Wasser zur Abkühlung hinzu und sammelt das ausgeschiedene Kupferoxydul in einem Allihnschen Röhrchen. Nach der üblichen Behandlung wird für das gewogene Kupferoxyd aus der Tabelle nach Meißl der Wert für Invertzucker entnommen. Durch Multiplikation mit 200 erhält man die direkte Gesamtreduktion des Tabaks in Prozenten.

b) Zur Reduktion des Extraktes nach der Hydrolyse versetzt man in einem Stehkolben von 100 *ccm* Inhalt 15 *ccm* des klaren Extraktes (= 0,5 *g* Tabak) mit 10 *ccm* destilliertem Wasser und 2,5 *ccm* 25%iger Salzsäure. Dann erwärmt man die Mischung 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen neutralisiert man die Flüssigkeit mit Natronlauge und spült den Inhalt in einen Erlenmeyerkolben, wobei das Endvolumen nicht mehr als 50 *ccm* betragen soll. Diese Flüssigkeit versetzt man mit je 25 *ccm* Fehlingscher Lösung I und II und verfährt weiter wie vorher angegeben worden ist.

Zur Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate versetzt man 100 *ccm* des Extraktes (3,3333 *g* Tabak) in einem 150 *ccm*-Meßkolben mit 10 bezw. 11 *ccm* basischer Bleiacetatlösung und füllt zur Marke auf. Nach etwa 10 min filtriert man durch ein Faltenfilter, pipettiert 90 *ccm* des klaren Filtrats (= 2 *g* Tabak) in einen 100 *ccm*-Meßkolben, fügt 2,5—3 *ccm* gesättigte Natriumsulfatlösung hinzu und füllt zur Marke auf. Nach 15 min filtriert man wieder und verwendet das klare, neutrale Filtrat nach folgender Arbeitsweise zur Bestimmung der Mono- und Disaccharide:

a) Monosaccharide. Zu deren Bestimmung bringt man 25 *ccm* des klaren Filtrats (= 0,5 *g* Tabak) in einen 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben, versetzt sie mit je 25 *ccm* Fehlingscher Lösung I und II und füllt auf 100 *ccm* auf. Dann bestimmt man weiter den Invertzuckergehalt wie bei der direkten Reduktion vor der Hydrolyse. Die dabei in kleinen Mengen mitbestimmte Maltose berechnet man nachher. Durch Multiplikation mit 200 erhält man den Prozentgehalt des Tabaks an Monosacchariden, berechnet als Invertzucker.

b) Zur Bestimmung der Disaccharide hydrolysiert man 25 *ccm* des klaren Filtrats (= 0,5 *g* Tabak) mit 2,5 *ccm* 25%iger Salzsäure durch 2 Stdn. langes Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach der Neutralisation mit Natronlauge bringt man die Flüssigkeit auf 50 *ccm*, filtriert und verwendet 40 *ccm* (= 0,4 *g* Tabak) des Filtrats zur Reduktion, wie früher beschrieben worden ist.

Der vor der Inversion erhaltene Wert wird von dem zuletzt erhaltenen abgezogen; man kann die Differenz, multipliziert mit 0,95, als Saccharose ausdrücken.

Um die im Tabak vorkommende Saccharose für sich zu bestimmen, was zur Ausrechnung der Maltose nötig ist, bringt man die restlichen 25 *ccm* des klaren Filtrats in einen 50 *ccm*-Meßkolben, setzt 12,5 *ccm* Wasser und 2,5 *ccm* Salzsäure (D 1,19) hinzu und erwärmt die Flüssigkeit 5 min auf dem Wasserbad auf 67—70°. Nach dem Abkühlen füllt man auf 50 *ccm* auf und filtriert. Vom klaren Filtrat gibt man 40 *ccm* (= 0,4 *g* Tabak) in einen 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben, setzt 10 *ccm* Wasser und

je 25 *ccm* Fehlingscher Lösung I und II hinzu und reduziert nach der früher beschriebenen Vorschrift. Die nach der Tabelle aus dem Kupferoxyd erhaltene Menge Invertzucker rechnet man auf 100 *g* Tabak um. Die Differenz zwischen diesem Wert und dem vor der Inversion erhaltenen multipliziert man mit 0,95. Der Unterschied der Kupfermengen zwischen der Saccharose-Inversion und der 2stündigen Hydrolyse ist das Reduktionsvermögen der hydrolysierten Maltose.

Die Differenz zwischen dem Gesamtreduktionswert des Extraktes vor der Hydrolyse und dem Reduktionswert der Monosaccharide wird durch die direkt reduzierenden Nichtzuckerstoffe (Polyphenole) hervorgerufen. Nach der Hydrolyse spalten diese gerbstoffartigen Körper Glucose ab, wodurch ihr Reduktionsvermögen verstärkt wird.

Für die chemische Qualitätsbestimmung von Tabaken genügt auch die Ermittlung der Gesamtreduktion des Extraktes nach der Hydrolyse und des Gesamtzuckergehalts ohne Trennung der Mono- und Disaccharide.

Auch zur Bestimmung der Harze hat C. Pyriki[1]) eine Methode ausgearbeitet; diese umfaßt eine gemeinsame Bestimmung der Harze und Wachse. Zur Qualitätsbeurteilung genügt es, die beiden genannten Körper, von denen die Wachse nur in kleinen Mengen vorhanden sind, zusammen zu bestimmen. Nach der Methode von H. Brückner[2]) zieht man zuerst den Tabak mit heißem Wasser aus und extrahiert den Rückstand mit Äther. Nach dieser Methode erhält man aber zu niedrige Werte, da sich die α-Tabakensäure in Äther nicht löst. Die Methode von R. Kißling[3]), bei der mit Petroläther, Äther und Alkohol nacheinander extrahiert wird, ist für eine Schnellbestimmung zu weitläufig. Pyriki hat daraufhin die verschiedensten Extraktionsmittel wie Benzol, Aceton, Trichloräthylen, Äther und Petroläther sowie 99%igen und 96%igen Alkohol ausprobiert und gefunden, daß die beiden letztgenannten Extraktionsmittel die gewünschten Substanzen am besten zu ermitteln gestatten. Die Arbeitsweise ist folgende: Man vermischt 10 *g* Tabak mit 2—50 *g* gereinigtem Seesand und zieht das Gemisch im Soxhletapparat 24 Stdn. mit Alkohol aus; dann destilliert man unter gelindem Erhitzen das Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand 2—3 Stdn. bei 80—85°. Danach wägt man, trocknet noch etwa 20 min und kann, falls die Gewichtsabnahme jetzt nur einige Milligramm beträgt, die letzte Wägung als Endwert annehmen. Dieser Rohextrakt enthält aber außer den Harzen noch andere Fremdkörper; man muß ihn daher mit warmem Wasser ausziehen und die Auszüge abfiltrieren, bis das Filtrat farblos abläuft und keine Reaktion mit Kieselwolframsäurelösung mehr zeigt. Dann trocknet man Filter und Kolben bei 80—85° und löst alle Harzkörper aus dem Filter, indem man so lange heißen Alkohol darauf gibt, bis alles gelöst ist. Das Filtrat bringt man in den Kolben, in welchem sich die Harze befinden, und destilliert den Alkohol unter gelindem Erhitzen ab. Den Rückstand trocknet man dann bei 80—85° bis zum konstanten Gewicht.

---

[1]) Pharm. Zentralhalle **78**, 33 (1937). — [2]) Die Biochemie des Tabaks. S. 420 (1936). — [3]) Handbuch der Tabakkunde, des Tabakbaues und der Tabakfabrikation S. 114 (1925).

Bei Verwendung von 96%igem Alkohol ist die Menge der wasserlöslichen Stoffe im Rohextrakt natürlich größer als bei Verwendung von 99%igem. Nimmt man denaturierten Alkohol, so werden die im Extrakt verbleibenden Denaturierungsmittel bei der späteren Wasserbehandlung vollkommen entfernt. Zum Wiederauflösen der auf dem Filter verbliebenen Harze muß man jedoch in jedem Fall reinen Alkohol verwenden. Trichloräthylen löst den Harzkörper nicht quantitativ heraus, gibt aber trotzdem höhere Resultate, weil die Harzkörper dabei Chlor aufnehmen.

Will man die Wachse für sich bestimmen, so kann man das Harz- und Wachsgemisch erst mit Petroläther behandeln und aus diesem die Wachse in bekannter Weise abscheiden, oder man löst das Gemisch von Harzen und Wachsen in 99%igem Alkohol und scheidet die Wachse durch starke Abkühlung aus.

Weiter erläutert C. Pyriki[1]) die Qualitätsbeurteilung fermentierter Tabake vom chemischen Standpunkt aus. Spielt der Prozentsatz an einem oder zwei Bestandteilen bei der Beurteilung mancher Naturprodukte eine ausschlaggebende Rolle, so sind dagegen bei Tabaken ganze Stoffgruppen zu berücksichtigen. Diese müssen in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen, damit der Tabak allen Anforderungen entspricht. Von diesen Stoffgruppen sind es vor allen Dingen die löslichen Kohlenhydrate, welche eine ganz besondere Stellung einnehmen. Auch die noch wenig erforschten Tabakharze sowie die ätherischen Öle sind für das Aroma des Tabaks und für dessen Charakter nicht ohne Bedeutung. Der Einfluß der organischen Säuren auf die Qualität bedarf noch weiterer Erforschung; ein hoher Gehalt daran wird als nachteilig angesehen. Desgleichen ist ein größerer Gehalt an Stickstoffsubstanzen beim Tabak unerwünscht, kann aber durch einen größeren Zuckergehalt ausgeglichen werden. Das Verhältnis der löslichen Kohlenhydrate zu den Albuminoiden stellt einen Bewertungsfaktor dar, der als Schmucksche Zahl bezeichnet wird; die Qualität ist um so besser, je höher diese Verhältniszahl ist. Ebenfalls soll nach A. A. Schmuck das Verhältnis der Gesamtreduktion zu den Polyphenolen (*g* Polyphenole je 100 *g* Gesamtreduktion) einen Bewertungsfaktor (Polyphenolkoeffizient) darstellen, und zwar steigt die Qualität mit fallendem Faktor. Die Menge des Nicotins dagegen bietet keinen sicheren Anhalt für die Beurteilung der Qualität, da sowohl gute als auch schlechte Tabake mehr oder weniger Nicotin aufweisen. Große Mengen davon sind jedoch unerwünscht, denn vom Nicotingehalt hängt hauptsächlich die Stärke des Tabaks ab. Wie diese Stärke des Tabaks beim Rauchen empfunden wird, hängt aber auch von den übrigen Stoffgruppen und besonders von den Kohlenhydraten ab. Dunklere Tabake, wie die der Zigarren, und andere überseeische Tabake sind in fast allen Qualitäten zuckerfrei oder enthalten nur kleine Mengen Zucker. Während die Stärke (Amylum) bei Zigarettentabaken eine günstige Wirkung ausübt, ist sie bei Zigarrentabaken von guter Qualität nicht erwünscht

[1]) Pharm. Zentralhalle 77, 314 (1936).

oder darf jedenfalls nur in geringen Mengen vorhanden sein. Im allgemeinen läßt sich auf die chemische Untersuchung allein keine endgültige Beurteilung der Tabakserzeugnisse gründen; es muß auch die fachmännische Beurteilung des Praktikers berücksichtigt werden.

Eine Beschreibung ihrer Versuche zur Isolierung von Rutin aus Tabak geben K. Neuberg und Maria Kobel[1]). Dazu wurden 5 *kg* reife Tabakblätter in frischem Zustand zerkleinert und mit Wasser ausgekocht; der abgesaugte Rückstand wurde darauf mit siedendem Alkohol übergossen. Nach dem Stehen über Nacht wurde der Alkohol durch eine Nutsche abgesaugt und der Tabakrückstand noch 2mal mit je 10 *l* Alkohol $^1/_2$ Stde. ausgekocht. Die vereinigten alkoholischen Auszüge wurden darauf im Faust-Heimschen Verdunstungskasten zum Sirup eingeengt. Sowohl in dem wäßrigen Extrakt als auch in den alkoholischen Auszügen ist Rutin enthalten, das aus dem wäßrigen Auszug beim Stehen im Eisschrank langsam auskrystallisiert. Nach Einengen des Wasserextraktes im Faust-Heimschen Verdunstungskasten lieferte dieser Extrakt noch eine weitere Ausbeute an Rutin. Insgesamt wurden aus dem Wasserextrakt 14,38 *g* erhalten, welche nach Ätherextraktion und 2maligem Umkrystallisieren aus Wasser 8,7 *g* reines Rutin vom Schmelzpunkt 188—190° ergaben.

Zur Gewinnung des Rutins aus dem Alkoholextrakt wurde dieser wiederholt mit Wasser verrieben. Sowohl der wäßrige Auszug als auch die ätherische Lösung des schmierigen Rückstandes, der bei der Verreibung mit Wasser erhalten wurde, ergab bei der Aufbewahrung im Eisschrank Krystalle von Rutin. Diese wurden mit Äther gewaschen; dabei wurde im ganzen eine Gesamtausbeute an reinem Rutin aus den 5 *kg* Tabakblättern, die eine Trockensubstanz von 820 *g* besaßen, 11,7 *g* Rutin, entsprechend 1,43% der Trockensubstanz erhalten. Zur Analyse des Rutins führten die Verfasser sowohl die Elementaranalyse als auch die Reaktionen mit Eisenchlorid und Bleiessig aus, außerdem wurde auch noch die spezifische Drehung in alkoholischer Lösung bestimmt. Danach ergab sich, daß es sich um reines Rutin handelte, welches bei der Hydrolyse in 1 Mol. Quercetin, 1 Mol. Glucose und 1 Mol. Rhamnose zerlegt wird.

Auf dieselbe Weise wurde auch eine Sorte frischen Zigarettentabaks auf Rutin verarbeitet, wobei jedoch nur 0,68% der Trockensubstanz an Ausbeute erhalten wurden. In Anlehnung an die Tabakfabrikation wurde der zum ersten Versuch verwendete Tabak getrocknet, fein gemahlen, zuerst im Soxhletapparat mit Äther extrahiert und dann mit Wasser behandelt. Während 5 *kg* frische Tabakblätter 11,7 *g* Rutin ergeben hatten, wurden aus 5 *kg* desselben Tabaks nach dem Trocknen nur 5,9 *g* reines Rutin erhalten.

Aus dachtrocknem, dunkelbraunem Tabak des Handels wie auch aus maschinenfermentiertem Tabak konnte kein Rutin isoliert werden. Daraus läßt sich schließen, daß während des Trocknungsprozesses ein Abbau des Rutins stattfindet.

---

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 113 (1936).

In einer Arbeit über die Bestimmung des Nicotins in Tabakrauch stellt A. Wenusch[1]) fest, daß seine früher gegen die Abrauchmethode von B. Pfyl erhobenen Einwände[2]) begründet seien, da C. Pyriki[3]) diese nicht habe widerlegen können. Wenusch rät daher von der Verwendung der Pfylschen Abrauchmethode ab, da sie nicht dem natürlichen Rauchvorgang entspricht und der zu geringe Unterdruck sie für exakte Untersuchungen ungeeignet erscheinen läßt.

Diese Behauptungen widerlegt A. Heiduschka[4]) und begründet seine Widerlegung unter Berufung auf verschiedene Arbeiten über die Bestimmung des Nicotingehaltes im Rauch. Heiduschka sieht daher keinen Grund, die Pfylsche Abrauchmethode abzulehnen und spricht sie im Gegenteil als eine dem natürlichen Rauchvorgang weitgehend angepaßte Methode an.

In einer erneuten Erwiderung wiederholt A. Wenusch[5]) seine Gründe für die Ablehnung der Abrauchmethode nach Pfyl; er sieht in dem zu geringen Unterdruck eine Ursache dafür, daß auch die Strömungsgeschwindigkeit des Hauptstromrauches im Tabakfabrikat herabgesetzt ist, und daß sich infolgedessen mehr Nicotinsalzkügelchen absetzen. Wenusch führt es auch darauf zurück, daß man bei der Pfylschen Abrauchmethode eine höhere Wirksamkeit von Rauchfiltern und Nicotin absorbierenden Einlagen findet als den Tatsachen entspricht. Außerdem findet dadurch auch eine stärkere Nicotinansammlung im Stummel statt als sie beim natürlichen Rauchen tatsächlich vorliegt. Aus diesen Gründen kann Wenusch die Pfylsche Abrauchmethode nicht als „Methode der Wahl" anerkennen, da sie die Nicotinmengen im Hauptstromrauch nur verzerrt wiederzugeben vermag.

Zur Bestimmung der Teilchenzahl im Rauch haben R. Whytlaw-Gray, W. Cawood und H. S. Patterson[6]) eine experimentelle Methode ausgearbeitet. Man entnimmt zu bestimmten Zeiten der Versuchsapparatur mit einer Sedimentationszelle, die aus zwei Glasplatten und einem flachen Messingrahmen besteht, ein bekanntes Volumen Rauch. Die Teilchen sedimentieren auf der unteren Platte und werden unter dem Ultramikroskop ausgezählt. Trägt man die reziproke Teilchenzahl gegen die Zeit auf, so erhält man eine Gerade. Die Methode gibt exakte, reproduzierbare Werte.

Eine photometrische Methode zur Bestimmung der Größenverteilung im Rauch beschreiben H. S. Patterson und W. Cawood[7]). Diese beruht auf der Messung der Helligkeit eines Teilchens in Dunkelfeldbeleuchtung. W. Dehio.

Honig. Bei der Untersuchung verschiedener amerikanischer Honige konnte R. E. Lothrop[8]) feststellen, daß eine Beziehung zwischen Stick-

[1]) Pharm. Zentralhalle **77**, 645 (1936). — [2]) Fachl. Mitt. d. Österr. Tabak-Regie 1931, Nr. 1; Biochem. Ztschrft. **271**, 280 (1934). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 507 (1935). — [4]) Pharm. Zentralhalle **77**, 780 (1936). — [5]) Pharm. Zentralhalle **78**, 189 (1937). — [6]) Trans. Faraday Soc. **32**, 1055 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 541 (1937). — [7]) Trans. Faraday Soc. **32**, 1084 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 542 (1937). — [8]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **19**, 338 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, **1633** (1936).

Stoff-, Aschegehalt und Farbe besteht. Bei 31 Honigen schwankte der Stickstoffgehalt zwischen 0,017 und 0,186% und betrug im Mittel 0,04%. Er steigt mit der Farbe. Ein niedriger Stickstoff- und Aschegehalt in Verbindung mit einer dunklen Farbe zeigt ebenso wie ein Sinken des Stickstoff- und Aschegehaltes unter den Mindestwert Verfälschung an. In solchen Fällen ist auf Invertierungssäure zu prüfen, und zwar besonders auf Weinsäure, Salzsäure und Phosphorsäure. Die Verwendung von Invertase bei Honigen ist unwahrscheinlich.

Ein Ausbleiben der Reaktion nach Fiehe auch bei alten und überhitzten Honigen konnte R. H. K. Thomson[1]) immer dann beobachten, wenn die Honige mit Tierkohle behandelt worden waren. Bei Honigen, die eine positive Reaktion zeigten, blieb sie nach Behandlung mit Tierkohle aus. Aus den angestellten Versuchen mit Invertzucker ergab sich, daß eine Behandlung mit 2% Tierkohle genügte, um eine negative Reaktion herbeizuführen. Daher läßt sich bei mit Tierkohle behandelten Honigen mit der Reaktion nach Fiehe weder eine Verfälschung noch eine Überhitzung oder Überalterung nachweisen. W. Dehio.

Bestimmung der Asche in Rüben- und Rohzuckersäften durch Leitfähigkeitsmessung. K. Smolenski und T. Pietrzykowski[2]), die schon wiederholt die konduktometrische Aschenbestimmung in Zuckersäften empfohlen und Kurven und Formeln für die Auswertung solcher Messungen angegeben haben[3]), finden nunmehr, daß im Rübenrohsaft der Gehalt an Nichtzuckerstoffen zum Aschengehalt in dem nahezu konstanten Verhältnis von 5,2 steht. Auch für Preß- und Digestionssaft aus Zuckerrüben ergibt sich beinahe derselbe Wert. Die elektrische Leitfähigkeit, die wegen ihrer annähernden Proportionalität den Aschengehalt zu ermitteln gestattet, kann danach auch als Maß für Beschaffenheit und Fabrikationswert von Rüben und Rübensäften herangezogen werden. Ihre früheren Feststellungen über den Zusammenhang zwischen Aschengehalt und Leitfähigkeit ergänzen die Verfasser wie folgt: Der Koeffizient γ, d. h. das Verhältnis Leitfähigkeit ($\lambda_0 \times 10^6$): Aschengehalt, gemessen bei einer Konzentration von 2,5 *g* Trockensubstanz in 100 *ccm* Lösung, berechnet auf die Einheit an Trockenmasse, vergrößert sich mit abnehmendem Zuckergehalt, entsprechend mit abnehmender Reinheit und zunehmendem Aschengehalt des Materials. Messungen an verschiedenen Proben ergaben für γ bei

heißen Digestionssäften bei Zuckerrüben	278[4])
heißen Digestionssäften bei Halbzucker- und Futterrüben	357
Preßsäften	265
Diffusionssaft	288

Die Leitfähigkeit einer bestimmten Menge Trockensubstanz hängt

[1]) New Zealand Journ. Sci. Technol. **18**, 67 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2817 (1936). — [2]) Sucrerie belge **54**, 321, 344 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1982 (1935). Gaz. Cukrownicza **43** (79), 75 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4058 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **108**, 446 (1937); **109**, 219 (1937). — [4]) Berechnet auf 100 Brix.

weiterhin von der Konzentration ab, in der sie in Lösung vorliegt, und zwar bedingt hier steigende Konzentration abnehmende Werte von λ. Dieser Effekt ist von der Art der Zuckerrüben, dem Gehalt des Saftes an Asche und, bei Rüben- bezw. Diffusionssaft, von der Extraktionsart unabhängig. Eine auswertbare konduktometrische Aschenbestimmung setzt das stets gleiche Verfahren der Saftgewinnung[1]) und die Anwendung einer einheitlichen Saftkonzentration (etwa wie oben: 2,5 *g* Trockensubstanz in 100 *ccm*) voraus. Die Analyse von Rüben mit sehr stark schwankendem Zuckergehalt — bei denen also auch der Veränderlichkeit des Wertes γ Rechnung zu tragen ist — erfordert die Benutzung eines Diagramms, aus dem dann der Zuckergehalt unmittelbar abgelesen werden kann. R. Klockmann.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. Erika Frohwein.

Mineralöle. Kritische Betrachtungen über die Methoden zur Untersuchung der Widerstandsfähigkeit von Schmierölen bei der Verkokung hat F. Chierer[2]) veröffentlicht. Die Beziehung zwischen der Viscositätskurve und dem Widerstand gegen die Alterung wurde bei polnischen Schmiermitteln untersucht, ferner auch die Bedeutung der Oxydationsmethoden und des Testes von P. H. Conradson für die Bewertung des Öls geprüft. Auf Grund des Verhaltens des Öls bei der Oxydationsprobe oder der Koksprobe allein läßt sich die Widerstandsfähigkeit gegen die Bildung von Harz-Asphaltniederschlägen oder Koksbildung nicht bestimmen. Am widerstandsfähigsten ist dasjenige Öl, welches bei Prüfung nach verschiedenen Alterungsmethoden die geringsten Veränderungen erfährt. Der Conradson-Test, ergänzt durch die Oxydationsmethode, ist von großer Wichtigkeit für die Schmierölbewertung.

Der Ölprüfer nach W. Mc Mackey[3]) wird von P. H. Gill und A. H. Gill[4]) beschrieben: Zur Bestimmung der Selbstentzündlichkeit von Ölen wird der Temperaturanstieg benutzt, den ein Öl innerhalb eines bestimmten Zeitraumes zeigt. Der Mackey-Prüfer, dessen Gebrauch sehr verbreitet ist, besteht aus einer Verbrennungskammer, einem Behälter mit Wassermantel von bestimmter Gestalt, der auf 100° C gehalten wird und eine fortwährende Luftzirkulation mittels in den Deckel eingesetzter Röhren besitzt. In diese Verbrennungskammer bringt man das zu untersuchende Ölmuster im Gewicht von 14 *g*, welche in 7 *g* Baumwolle hinein verarbeitet worden sind. Mit dieser ölgetränkten Baumwolle wird ein Thermometer umwickelt und daran mit Drahtgaze befestigt. Man hat nun mit der Stoppuhr den Temperaturanstieg zu verfolgen. Ein Öl,

[1]) Am besten durch heiße Digestion der nicht allzu feinen Pülpe. — [2]) Przemysl naftowy **10**, 257 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3185 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **43**, 189 (1904). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 271 (1934).

welches nach 1 Stde. mehr als 100° oder nach 2 Stdn. mehr als 200° C zeigt, ist als entschieden gefährlich zu betrachten. Die so erhaltenen Ergebnisse scheinen mit der Praxis übereinzustimmen. Die Verfasser führen eine Reihe von Einzelbestimmungen mit Maisöl an und zeigen, daß zwischen 95 und 120 min ein Temperaturanstieg von 98° C oder je Minute ein solcher von 3,9° C stattfindet. Abweichungen bei Doppelbestimmungen können vorkommen, wenn die Baumwolle nicht gleichmäßig getränkt oder das Thermometer nicht richtig angebracht ist, wenn die Verbrennungskammer äußerlich nicht den normalen Zustand hat, oder nicht sauber oder mit einer Fettschicht bedeckt ist usw. Diese Ursachen können zu Differenzen bis zu 10 min und ± 39° C führen, so daß ein gefährliches Öl als harmlos und umgekehrt betrachtet werden kann. Verläuft der Anstieg sehr rasch, so hat man recht oft abzulesen und nicht etwa nur 1 oder 2stündlich, sonst kann man den Augenblick des Maximums versäumen, und gerade diese Höchsttemperatur ist für die Beurteilung eines Öls ausschlaggebend. Der herrschende Faktor für ein Öl bezüglich der Selbstentzündlichkeit ist die Zeit, welche zur Erreichung der Höchsttemperatur erforderlich ist, und nicht nur der Temperaturanstieg während des Ablaufs von 1 oder 2 Stdn.

Die Analyse von Säureschlamm von der Mineralölbehandlung besprechen E. Holzman und S. Suknarowski[1]). Analysengang: Etwa 20 *g* Schlamm wägt man in einen 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben ein und setzt 25%ige Natronlauge bis zu stark alkalischer Reaktion zu; gewöhnlich genügen 100 *ccm* Lauge. Weiter fügt man 50 *g* Benzol und 20 *ccm* Äthanol zu und kocht die Mischung am Rückflußkühler bis zur völligen Lösung. Ist der Schlamm leicht wasserlöslich, so ist das Kochen am Rückflußkühler überflüssig und man kann durch Umrühren völlig lösen. Gelingt das Lösen nicht, was zuweilen bei Ölschlamm auf Paraffinbasis vorkommt, so gießt man den gelösten Teil ab und kocht den Rest ein zweites Mal mit verdünnter Natronlauge und Benzol; dabei ist längeres Kochen unnötig. Mineralöl: Ist der Schlamm völlig gelöst, so führt man den Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter über, spült mit Benzol und Wasser den Kolben nach und rührt sorgfältig um. Nach wenigen Minuten bilden sich zwei Schichten, von denen die untere samt der sich zuweilen bildenden mittleren Schicht (leicht wasserlösliche Natronsalze der Sulfonsäuren) in einen anderen Scheidetrichter abgelassen und dort einigemal mit Benzol extrahiert wird, bis das Benzol nach dem Schütteln fast farblos bleibt. Diese Benzolauszüge werden der oberen Benzolschicht im ersten Scheidetrichter zugegeben; die ganzen Benzolanteile schüttelt man mit mehreren Portionen heißen Wassers aus, bis die alkalische Reaktion verschwindet; das erhaltene Waschwasser gibt man zu der ersten alkalischen Lösung. Bisweilen entsteht beim Waschen des Benzols mit Wasser eine Emulsion, welche man durch Erwärmen oder Zusatz von etwas Äthanol zerteilen kann. Die Benzollösung filtriert man durch ein trockenes und gewogenes Filter, destilliert das Benzol aus einem gewogenen Kolben ab, trocknet bei 105° C zum

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 378 (1935).

konstanten Gewicht und wägt auf 0,01 *g* genau. Sulfonsäuren: Die mit Benzol extrahierte alkalische Lösung wird mit konz. Salzsäure stark angesäuert und einigemal mit Amylalkohol ausgeschüttelt, bis eine Gelbfärbung eintritt, wobei alle Sulfonsäuren und kleine Mengen Schwefelsäure gelöst werden. Man verwendet als Amylalkohol eine reine Handelsware. Um die kleine Menge Schwefelsäure zu entfernen, wäscht man die Amylalkohollösung mit etwas Wasser, bis sich letzteres zu färben beginnt, bei weiterem Waschen könnten schon Sulfonsäuren in die wäßrige Lösung gehen. Man gibt das Waschwasser zur wäßrigen Hauptschicht, bringt die gewaschene Amylalkohollösung durch Filtration durch ein trockenes gewogenes Filter in ein Wägeglas und destilliert den Amylalkohol unter vermindertem Druck aus einem Ölbad bei 100° C ab. Man benutzt Flaschen mit auswechselbaren Stopfen (Fr. Greiners Flaschen). Nach der Destillation trocknet man den Rückstand 1 Stde. lang im Vakuum im Ölbad von 100° C, da [in Übereinstimmung mit S. v. Pilat, J. Sereda und W. Szankowski[1])] die Sulfonsäuren sichtlich dazu neigen, sich oberhalb dieser Temperatur zu zersetzen. Nach dem Trocknen entfernt man das außen dem Wägeglas anhaftende Öl vom Ölbad durch Abwaschen mit Gasolin und wägt. Die unlöslichen Anteile erhält man durch Wägen des getrockneten Filters von der Benzol- und Amylalkohol-Filtration. Schwefelsäure: Die übrig gebliebene Schwefelsäure wird zu einem bekannten Volumen aufgefüllt (gewöhnlich 1000—1500 *ccm*), und dann wird ein aliquoter Teil (25 *ccm*) zur Bestimmung der Schwefelsäure durch Fällen mit Bariumchlorid genommen. Die Arbeit enthält ferner drei Doppelanalysen von Schlammen sowie ein Beispiel für die Trennung der verschiedenen Sulfonsäuren (der wasserlöslichen, der amylalkohollöslichen und der amylalkoholunlöslichen) und einen Bericht über Wasserbestimmungen im Schlamm, welche in obigen Bestimmungen außer Betracht gelassen waren. Die Xylolmethode nach D. Holde[2]) kann nicht angewendet werden, weil die Schwefelsäure beim Erhitzen des Schlammes mit Xylol als starkes Oxydationsmittel unter Abgabe von Wasser und Schwefelsäureanhydrid wirkt; auch wird eine bedeutende Menge Wasser durch Zersetzung der Schwefelsäure und Oxydation organischer Substanz gebildet. Künftige Forschungen sollen dem Mangel einer Wasserbestimmungsmethode abhelfen. Auch die Bestimmung der entstehenden geringen Mengen von Schwefeldioxyd ist noch eine ungelöste Frage. Eine Schwierigkeit in der beschriebenen Methode liegt auch in der Entfernung der letzten Spuren von Amylalkohol, welche die leichte Zersetzlichkeit der Sulfonsäuren verursachen, so daß sie zu allzuhohen Zahlen für Sulfonsäuren führen. Zahlreiche Analysentabellen und ausführliche Literaturnachweise sind dem Original beigefügt.

Eine neue Methode zur Analyse der Abfallsäuren bei der Mineralölraffination bringen E. Holzman und S. Suknarowski[3]). Die Methode schließt sich im allgemeinen an die soeben ausführlich beschriebene an. Zur Abtrennung der Neutralstoffe nach vorheriger

[1]) Vergl. hierzu diese Ztschrft. **104**, 68 (1936). - [2]) Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Aufl., S. 433 (1933). - [3]) Przemysl Chem. **19**, 148 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107, I, 1353** (1936).

Neutralisation der Abfallsäuren wird ebenfalls Benzol verwendet. 20 *g* Abfallsäure werden in einem Erlenmeyerkolben mit 25%iger Natronlauge stark alkalisch gemacht (meist mit etwa 100 *ccm*) und nach Zusatz von 50 *ccm* Benzol und 20 *ccm* Äthanol bis zur Lösung erhitzt. Der Kolbeninhalt wird im 1 *l*-Scheidetrichter nach Nachwaschen des Kolbens mit Benzol und Wasser absitzen gelassen; dann wird die untere Schicht samt einer etwa gebildeten Mittelschicht in einen zweiten Scheidetrichter abgegossen, die alkalische wäßrige Lösung einigemal mit Benzol ausgeschüttelt und die Benzollösung in den ersten Trichter gegeben. Die vereinigten gewaschenen Benzollösungen werden nach Filtration destilliert, der Rückstand bei 105° C getrocknet und gewogen (= neutrale Produkte). Zur Gewinnung der Sulfonsäuren wird die wäßrige alkalische Schicht mit Salzsäure angesäuert und mit Amylalkohol einigemal ausgeschüttelt. Die amylalkoholischen Lösungen werden mit wenig Wasser bis zur beginnenden Färbung des Wassers ausgewaschen, um die mitgelöste Schwefelsäure zu entfernen; dann trocknet man den Rückstand im Vakuum bei 115° C und wägt. Die unlöslichen Anteile erhält man aus den Rückständen der Filtration des Benzol- und Amylalkoholextraktes. Die wäßrige Lösung wird schließlich zur Bestimmung der Schwefelsäure mit Bariumchlorid ausgefällt und diese so bestimmt. Infolge der Schwierigkeiten des Abdestillierens des gesamten Amylalkohols erhält man etwas zu hohe Resultate für die Sulfonsäuren.

Eine beschleunigte Methode zur Aciditätsbestimmung von dunklen Erdölprodukten haben B. M. Rybak und N. S. Makushinskaja[1]) angegeben: Eine Einwage von 20 *g* Mineralöl wird mit 40 *ccm* Äthanol 5 min geschüttelt und 1—4 Stdn. bei 50—60° C stehen gelassen. Nach dem Abkühlen wird ein Teil der Lösung in 10—15 *ccm* Alkohol-Benzol (1:4) gelöst und mit 0,1 n-Natronlauge titriert. Im allgemeinen genügt 1stündiges Stehenlassen der Lösungen bei 60° C.

Zur Methodik der Schwefelbestimmung in Erdölprodukten mit der Lampenmethode bringen G. I. Tschernow und B. N. Ssobolew[2]) eine Ergänzung. Die Schwefelbestimmung nach der Lampenmethode muß in einem Raum ausgeführt werden, dessen Luft frei ist von sauren oder basischen Stoffen; ferner ist eine ständige Beobachtung der Flamme notwendig. Auch bildet sich häufig Ruß bei Verbrennung hochsiedender Mineralöle. Es wird vorgeschlagen, die Verbrennung in einem hermetisch geschlossenen Raum, in den von schädlichen Beimengungen freie Luft eingeleitet wird, vorzunehmen; ferner wird die Anwendung von Vorrichtungen vorgeschlagen, welche die gleichmäßige Zufuhr der Luft und Regelung der Flamme erlauben, um gewisse Mineralölprodukte in einem Luft-Sauerstoff-Gemisch zu verbrennen.

Über absolute Farbwerte von Mineralölen und ihre Bestimmung im Pulfrich-Photometer macht R. Koetschau[3]) eine Mitteilung. Zunächst gibt der Verfasser eine Übersicht über die Werte, die

[1]) Petroleumind. (russ.) **25**, Nr. 9, 42 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 380 (1934). — [2]) Petroleumind. (russ.) **25**, Nr. 9, 55 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 380 (1934). — [3]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **11**, 351 (1935).

bei Absolutmessungen in Betracht kommen. Dann beschreibt er das Pulfrich-Photometer, seine Anwendungsweise[1]) und seine besondere Eignung für diese Bestimmungen. Die Methode bildet eine wertvolle Ergänzung anderer analytischer und physikalischer Daten der Mineralölanalyse.

Über absolute Farbangabe bei Mineralölen durch Absorptionsmessungen berichtet E. L. Lederer[2]). Auch diese Messungen werden mit dem Pulfrich-Stufenphotometer mit den dazu gehörigen Farbfiltern ausgeführt. K. Fresenius.

Über die Bestimmung der Säuren in Pflanzengeweben veröffentlichen G. W. Pucher, H. B. Vickery und A. J. Wakeman[3]) ausführliche Untersuchungen. Es ist bekannt, daß wäßrige Auszüge des Pflanzengewebes beträchtliche Mengen organischer Säuren enthalten. In der Hauptsache liegen Citronen-, Äpfel-, Wein-, Bernstein- und Oxalsäure vor. Die Bestimmung der gesamten organischen Säuren im Pflanzengewebe ist eben wegen der großen Verschiedenheit der Säurekomponenten, die anwesend sein können, ein analytisches Problem. Die Anwendung gewöhnlicher Titrationsmethoden schaltet dabei aus, da meist auch noch Mineralsäuren vorhanden sind. Die von den Verfassern vorgeschlagene Methode besteht nun darin, daß das mit Schwefelsäure bis zum p_H-Wert 1 angesäuerte Material mit Äther quantitativ extrahiert wird. Der so hergestellte Auszug enthält keine nennenswerten Beträge an organischen Basen oder Mineralsäuren, ausgenommen Salpetersäure. Die Menge der organischen Säuren kann dann, bei Gegenwart von Salpetersäure, bestimmt werden durch Titration in dem p_H-Bereich 7,8—2,6 nach der Methode von D. D. van Slyke und W. W. Palmer[4]) unter Benutzung einer Chinhydronelektrode. Die Anwendung der Chinhydronelektrode empfiehlt sich deshalb, weil die Pflanzenauszüge meist stark dunkel gefärbt sind.

Vorbereitung des Auszugs der organischen Säuren: Zunächst muß festgestellt werden, wieviel 4 n-Schwefelsäure nötig ist, um das Pflanzenmaterial auf den p_H-Wert 0,6—0,9 anzusäuern. Dazu wird 1 *ccm* Säure mit 0,5 *g* des trockenen Pflanzenpulvers und Wasser vermischt und im Chinhydrongefäß gemessen. Die erforderliche Menge Säure wird auf 2,0 *g* Substanz berechnet. Zur Extraktion selbst werden 2 *g* der getrockneten und feingepulverten Probe verwendet. Diese sind mit 3,5 *g* Asbest und der erforderlichen Menge 4 n-Schwefelsäure gut zu mischen und werden dann in einen Spezialextraktionsapparat (Beschreibung siehe Original) gebracht. Der zum Versuch erforderliche Äther muß besonders vorbereitet werden (3mal mit Wasser waschen, jedes Liter schütteln mit 200 *ccm* einer Lösung, die 10% Natriumhydroxyd und 5—10 *g* Kaliumpermanganat enthält; dann abdestillieren. Diese Behandlung hat innerhalb von 24 Stdn. vor Gebrauch zu erfolgen). Der Ätherauszug wird mit 25 *ccm* kohlendioxydfreiem Wasser und 2 *ccm* kohlensäurefreier 5 n-Natronlauge ausgeschüttelt und der Äther sorgfältig abdestilliert. Die

[1]) F. Alten, B. Wandrowski und E. Hille, Angew. Chem. **48**, 274, Tabelle 4 (1935). — [2]) Petroleum **31**, Nr. 21, 1 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 140 (1934). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **41**, 567 (1920).

wäßrige Lösung führt man in einen 100 *ccm*-Kolben über und verdünnt bis zur Marke mit kohlensäurefreiem Wasser. Die so erhaltene Lösung stellt die „Fraktion der organischen Säuren" dar. Parallel mit der eigentlichen Bestimmung wird mit einer gleichen Äthermenge dieselbe Behandlung durchgeführt. Diese Lösung wird „Reiner Äther" genannt. Bei der Analyse bedienen sich die Verfasser eines Wasserstoff-Ionen-Potentiometers. Nähere Angaben über Elektroden usw. sind im Original einzusehen. Ausführung der Bestimmung: 10 *ccm* der „Fraktion der organischen Säuren" werden in ein 50 *ccm*-Becherglas gebracht, das bei 25 *ccm* eine Marke trägt, unter Zugabe von 2 Tropfen 1%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung. 0,5 n-Säure läßt man aus einer Pipette so lange zulaufen, bis die rote Farbe verschwunden ist. Nach Zusatz von 10 Tropfen Chinhydronlösung wird mit Hilfe von 0,05 n-Alkalilauge der p_H-Wert 3,8 eingestellt und mit 0,1 n-Salpetersäure unter Umrühren bis zum p_H-Wert 2,6 zurücktitriert, nachdem die Lösung vorher noch mit kohlensäurefreiem Wasser bis zur Marke 25 *ccm* verdünnt worden ist. Der Verbrauch an 0,1 n-Salpetersäure stellt den Titrationswert der organischen Säuren dar. 10 *ccm* des „Reinen Äthers" werden in gleicher Weise titriert und der erhaltene Wert ist vom Ergebnis als Blindwert abzuziehen. Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen verhält sich Oxalsäure wie eine einbasische Säure. Deshalb ist außerdem eine Methode vorgesehen, bei der die Oxalsäure vollständig bestimmt wird, so daß die nötige Korrektur berechnet werden kann. Dazu werden 25 *ccm* der „Fraktion der organischen Säuren" mit 0,5 n-Salzsäure angesäuert (Kongorot als Indikator). Den sich bildenden Niederschlag läßt man ausflocken, filtriert durch einen Asbest-Goochtiegel und wäscht mit Wasser nach. Zum klaren Filtrat gibt man einen Tropfen Methylrot-Lösung und setzt dann Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zu, ferner 2—3 *ccm* Eisessig und 5 *ccm* 10%ige Chlorcalciumlösung. Nach mindestens 2stündigem Stehen wird das Calciumoxalat auf Asbest im Goochtiegel abgesaugt und mit sehr verdünntem Ammoniak nachgewaschen. Tiegel und Inhalt führt man dann in ein 100 *ccm*-Becherglas über, fügt 5 *ccm* 50%ige Schwefelsäure zu und 20 *ccm* Wasser, erhitzt zum Kochen und titriert mit 0,02 n-Kaliumpermanganatlösung. 1 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganatlösung entspricht 0,9 *mg* wasserfreier Oxalsäure. Bei der Berechnung der Titrationswerte ist zu bedenken, daß einerseits die Gesamtheit der im Blattgewebe vorliegenden Säuren nicht zu 100% erfaßt wird, und daß andererseits die Korrektion für die Oxalsäure nicht vernachlässigt werden darf. Man pflegt die Acidität anzugeben in Milliäquivalenten, bezogen auf 100 *g* des trockenen Pflanzenmaterials. Das Einsetzen der analytischen Werte in folgende Gleichung führt zu den gewünschten Resultaten:

$$\left[(A—B)\ 50 - \frac{e}{0{,}09}\right] 1{,}09 + \frac{2\,C}{0{,}09} = M.\ Ä.$$

Darin ist:

A = *ccm* 0,1 n-Salpetersäure, verbraucht zur Titration der 10 *ccm* der Fraktion der organischen Säuren,

B = *ccm* 0,1 n-Salpetersäure, verbraucht zur Titration der 10 *ccm* des „Reinen Äthers",

C = Prozent Oxalsäure im trockenen Pflanzenpulver,
M Ä = Milliäquivalente organischer Säuren in 100 *g* trockener Substanz.

Der Faktor 1,09 ist von den Verfassern aus vielen Versuchen errechnet, gilt aber nur für Pulver aus Tabakblättern; falls das Pflanzengewebe Weinsäure enthält, was bei verschiedenen anderen Pflanzen der Fall ist, so ist der Faktor etwas zu erhöhen. Auf diese Weise kann die Untersuchungsmethode auch auf andere Pflanzengewebe angewendet werden. Von den etwa in den Ätherauszug gehenden Mineralsäuren kann, wie viele Versuche der Verfasser zeigen, höchstens die Phosphorsäure, falls vorhanden, in geringem Maße das Ergebnis beeinträchtigen. Um auch diese Fehlerquelle auszuschalten, werden 10—25 *ccm* der „Säure-Fraktion" mit Schwefelsäure angesäuert, filtriert und neutralisiert; darin wird der Phosphor bestimmt nach C. H. Fiske und Y. Subbarow[1]). Die Korrektion wird berechnet aus der Formel: $\frac{mg\ \mathrm{P} \times 3{,}16}{5{,}9} = ccm$ 0,1 n-Säure, welche in dem 10 *ccm*-Anteil verbraucht wurden. Sie ist vom gefundenen Analysenendergebnis abzuziehen. Vergleichs-, Versuchswerte und Konstanten zu obiger Arbeit sind aus den im Original angegebenen Tabellen zu ersehen.

Über die Bestimmung der Säuren im Pflanzengewebe berichten erneut G. W. Pucher, H. B. Vickery und C. S. Leavenworth[2]), und zwar beschäftigen sich ihre Untersuchungen mit der Bestimmung der Citronensäure. Wird die Citronensäure mit Kaliumpermanganat und Kaliumbromid unter geeigneten Bedingungen behandelt, so entsteht daraus das unlösliche Pentabromaceton. Diese Reaktion, die ursprünglich nur qualitativ benutzt worden war, wurde von B. G. Hartmann und F. Hillig[3]) in eine quantitative umgewandelt. Jedoch sind, um eine gute Genauigkeit zu erzielen, mindestens 50 *mg* Citronensäure dazu erforderlich, und das nötige Filtrieren, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages verlangt sorgfältigste Beachtung der Einzelheiten; das erschwert und beschränkt die Anwendungsmöglichkeit dieses Verfahrens. Grundlegend ist jedoch die Bestimmtheit der Oxydationsreaktion. Die Verfasser haben deshalb unter Vermeidung der gravimetrischen Methode und der dabei nötigen verschiedenen Korrekturfaktoren eine volumetrische Bestimmung ausgearbeitet. Von P. A. Kometiani[4]) war ein Verfahren beschrieben worden zur Entfernung des Halogens aus Pentabromaceton mit Hilfe von warmer alkoholischer Natriumjodidlösung bei Gegenwart von Essigsäure. Jedoch lieferte diese Arbeitsweise, wie die Arbeiten der Verfasser zeigten, nur ungenaue Ergebnisse. Nach einer anderen Methode wurde das Halogen aus aliphatischen Verbindungen entfernt durch kurzes Erhitzen mit alkoholischer Natriumsulfidlösung. Diese Reaktion wandeln nun die Verfasser dahin ab, daß erstens in der Kälte und zweitens mit wäßriger Natriumsulfidlösung gearbeitet wird. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Entfernen des Schwefelwasserstoffs durch Kochen

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 110 (1931). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 190 (1934). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **10**, 264 (1927); **13**, 99 (1930); vergl. diese Ztschrft. **82**, 473 (1930); **83**, 238 (1931). — [4]) Diese Ztschrft. **86**, 359 (1931).

kann das Bromid dann bequem durch Titration mit Silbernitrat bestimmt werden.

Reagenzien: 50%ige Schwefelsäure, hergestellt durch Mischung gleicher Volumina Wasser und konz. Säure; m-Kaliumbromidlösung: 11,9 *g* werden zu 100 *ccm* verdünnt; 1,5 n-Kaliumpermanganatlösung: 47,4 *g* werden zu 1000 *ccm* verdünnt; Bromwasser: gesättigte wäßrige Lösung; Ferrosulfat: 20 *g* krystallisiertes Salz, 1 *ccm* konz. Schwefelsäure werden zu 100 *ccm* verdünnt; 2 n-Schwefelsäure: 28 *ccm* konz. Schwefelsäure werden zu 500 *ccm* verdünnt; Petroläther: bei 35—50° siedend; Natriumsulfidlösung 4%ig: 4 *g* krystallisiertes Salz werden auf 100 *ccm* verdünnt (alle 2—3 Tage frisch zu bereiten); Wasserstoffperoxyd halogenfrei: 4 *g* Natriumperoxyd werden in 50 *ccm* Wasser unter sorgfältiger Kühlung gelöst, unter Benutzung von Kongorot mit 50%iger Schwefelsäure (etwa 6—8 *ccm*) schwach angesäuert. Die Lösung muß jede Woche frisch bereitet werden; 0,05207 n-$AgNO_3$-Lösung: 8,8462 *g* reines Silbernitrat werden zu 1000 *ccm* gelöst (1 *ccm* = 2,00 *mg* Citronensäure oder 4,714 *mg* Pentabromaceton oder 4,162 *mg* Brom); 0,05207 n-NH_4CNS-Lösung, 3,96 *g* werden zu 1000 *ccm* gelöst und gegen die Silbernitratlösung eingestellt; Ferroammoniumsulfatlösung: 100 *g* werden unter Erwärmen in 100 *ccm* Wasser gelöst (vor Gebrauch leicht anwärmen, um die Krystalle zu lösen).

Die organischen Säuren werden nach dem von G. W. Pucher, H. B. Vickery und A. J. Wakeman[1]) beschriebenen Verfahren aus 2 *g* der Substanz mit Äther extrahiert. Einen aliquoten Teil der organischen Säurelösung (etwa 10 *ccm*) verdünnt man mit Wasser auf 25 *ccm* und setzt 3 *ccm* der 50%igen Schwefelsäure zu. Das Gemisch wird einige Minuten vorsichtig gekocht, um Spuren des Äthers zu vertreiben, und abgekühlt; dann werden 3 *ccm* Bromwasser zugefügt. Nach kurzem Stehen filtriert man die Lösung unter langsamem Absaugen durch einen Asbest-Gooch-tiegel in ein 150 *ccm*-Becherglas, das bei 40 *ccm* eine Marke trägt. Die Fällung wird mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen, bis die Marke erreicht ist; dann werden 2 *ccm* Natriumbromidlösung und sofort danach 10 *ccm* Kaliumpermanganatlösung zugegeben. Die Oxydation läßt man zunächst 10 min bei Zimmertemperatur sich vollziehen; dann muß die Lösung in einem Eisbad auf 10—15° C abkühlen, worauf man Ferrosulfat zusetzt (etwa 20—30 *ccm*), bis das Mangandioxyd gelöst ist. Die Oxydationsmischung wird nun mit 25 *ccm* Petroläther aus dem Becherglas in einen 125 *ccm* fassenden birnenförmigen Scheidetrichter gespült, der Scheidetrichter kräftig geschüttelt und die wäßrige Schicht abgelassen. Nachdem diese nochmals mit 20 *ccm* Petroläther ausgeschüttelt worden ist, vereinigt man die Ätherauszüge und wäscht 4mal mit 3—4 *ccm* Wasser nach, um Spuren anorganischer Halogenverbindungen zu entfernen. Nach Zusatz von 5 *ccm* der 4%igen Natriumsulfidlösung wird die Mischung sorgfältig geschüttelt. Ist Citronensäure zugegen, so wird die wäßrige Schicht rot. Die Intensität der Farbe ist ein guter Maßstab für die ursprünglich anwesende Menge Citronensäure und kann zur photo-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 140 (1934).

metrischen Bestimmung von 0,05—1,0 *mg* Citronensäure benutzt werden. Die Entfernung des Pentabromacetons aus dem Petroläther und gleichzeitige Dehalogenierung durch die wäßrige Natriumsulfidlösung ist quantitativ. Der Fehler bei der Bestimmung kleiner Mengen wie 1,3 *mg* betrug $\pm 8\%$ und bei größeren Mengen nur 1—2%. Die wäßrige Schicht wird nun in einen 125 *ccm*-Erlenmeyerkolben abgelassen und der Petroläther nochmals mit 5 *ccm* Natriumsulfidlösung geschüttelt, danach noch 3mal mit 3—4 *ccm* Wasser. Jeder Auszug wird dem im Kolben zugefügt. Nach Zusatz von 20 *ccm* Wasser, 3 *ccm* 2 n-Schwefelsäure und einigen Quarzsteinchen läßt man 10 min sanft kochen, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben. Die Lösung ist dann meist gelb oder braun gefärbt; deshalb setzt man nach dem Abkühlen schnell 1,5 n-Kaliumpermanganatlösung zu (im allgemeinen 1—3 *ccm*), bis eine 15—20 Sek. dauernde Rotfärbung erhalten wird. Es muß ein kleiner Überschuß an Kaliumpermanganat vorhanden sein, da anderenfalls das später ausgefällte Silberbromid mit reduziertem Silber vermischt ist. Die Permanganatfarbe wird dann zerstört durch Hinzufügen eines Überschusses an Wasserstoffperoxyd. Häufig ist dann die Lösung durch ausgeschiedenen Schwefel etwas getrübt und bei Anwesenheit größerer Mengen Citronensäure schwach gelb gefärbt. Die Lösung wird nun angesäuert mit 5 *ccm* konz. Salpetersäure und das Silberbromid durch 10 *ccm* der Silbernitratlösung ausgefällt. Um die Koagulation zu beschleunigen, muß man kühlen und rühren. Auch der Zusatz von einigen Tropfen Äther ist recht zweckmäßig. Mit der Ammoniumrhodanidlösung wird unter Zugabe von 2 *ccm* der Eisenalaunlösung titriert bis zur Lachsrosa-Färbung. Multiplikation der verbrauchten Kubikzentimeter Silbernitratlösung mit dem Faktor $2 \times 1{,}12$ gibt die Menge Citronensäure an, welche in dem aliquoten Teil der organischen Säurelösung vorhanden ist. Dieser bei der Berechnung des Analysenergebnisses angewendete Faktor fußt auf Analysen von Citronensäurelösungen mit bekanntem Gehalt. Wie die Verfasser betonen, vermeidet die oben beschriebene Technik des Ausätherns mit Petroläther Fehlerquellen, die auf der Löslichkeit des Pentabromacetons in Alkohol und Äther beruhen, zumal sich auch der letztere nur sehr schwer frei von anorganischen Halogenverbindungen waschen läßt. Bei Anwendung reiner Citronensäure für die Bestimmung und bei sehr schnellem Arbeiten ist Äther immerhin anzuwenden: wurde er jedoch für die Extraktion des Oxydationsgemisches aus Tabakblattextrakten gebraucht, so wurde die Gegenwart einer störenden Halogenkomponente festgestellt, welche von der Oxydation der Äpfelsäure herrührt. Jedoch wird das bromierte Oxydationsprodukt der Äpfelsäure nicht von Petroläther extrahiert, auch Malein-, Fumar-, Wein-, Oxal- und Bernsteinsäure zeigen keine störenden Wirkungen. Somit braucht auch der Korrekturfaktor trotz Anwesenheit dieser Säuren nicht geändert zu werden bei Anwendung von Petroläther als Extraktionsmittel. Die Genauigkeit der Endresultate beträgt etwa $\pm 5\%$. Die im Original veröffentlichte Tabelle enthält die unter verschiedenen Bedingungen erzielten Versuchsergebnisse.

Erika Frohwein.

Bestimmung von Rotenon und Deguelin. Bei der Bestimmung von Rotenon in Derriswurzeln warnt P. A. Rowaan[1]) vor der Anwendung der polarimetrischen Bestimmungsmethode von P. W. Danckwortt[2]) und empfiehlt die Extraktions-Krystallisationsmethode[3]) als das zur Zeit zuverlässigste Verfahren.

Über die annähernde chemische Bestimmung der Giftigkeit von Derris und Cube berichten H. A. Jones und C. M. Smith[4]). Aus vielen, durch Tabellen und Kurvenbildern belegten Versuchen ergibt sich, daß man den Wirkungswert gegenüber Stubenfliegen annähernd bestimmen kann, wenn man zu dem bei Derris gefundenen Rotenongehalt den Wert: Tetrachlorkohlenstoffextrakt × 0,5 bezw. Acetonextrakt × 0,4 addiert. Bei Cube beträgt der Zuschlag: Extrakt × 0,4.

Eine Modifikation des Bestimmungsverfahrens für Rotenon gibt E. Pozzi-Escot[5]) an. Als Lösungsmittel für Rotenon werden Aceton, Alkohol, Äther oder Acetessigester vorgeschlagen, zur Extraktion des Rotenons wird die Anwendung des Apparates nach Shumagawa empfohlen.

Zur Bestimmung von Rotenon schlägt D. C. Beach[6]) folgende Methode vor: Zur Isolierung der Substanz werden bei Zimmertemperatur 30 *g* der gepulverten Wurzel mit 300 *ccm* Chloroform 2—3 Stdn. lang geschüttelt; darauf wird die Lösung durch ein bedecktes Filter filtriert. Von dem Filtrat engt man 200 *ccm* (= 20 *g* Wurzel) auf der Heizplatte auf 10—15 *ccm* ein und bringt zuletzt im Vakuum auf dem Wasserbad zur Trockne. Den Rückstand behandelt man in gleicher Weise 2mal mit je 10—15 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff. Sollte sich dabei ein in diesem Lösungsmittel unlöslicher Rückstand ergeben, muß filtriert werden. Das Harz wird in 15—20 *ccm* warmem Tetrachlorkohlenstoff, der bei 0° mit Rotenon gesättigt worden ist, in Lösung gebracht und auf Eis unter mehrmaligem Umschütteln der Krystallisation überlassen. Nach scharfem Absaugen der Krystalle auf einer kleinen Nutsche wäscht man mit kleinen Mengen rotenongesättigtem Tetrakohlenstoff aus. Darauf wird bei 50° 5 min getrocknet, 10 min Luft durchgesaugt und zur Auswage gebracht. Die Berechnung erfolgt in folgender Weise:

$$\text{Krystallgewicht} \times 71{,}9/20 = \% \text{ Rotenon.}$$

Eine Verbesserung der colorimetrischen Methode von Groß und Smith zur Bestimmung von Rotenon und Deguelin gibt L. D. Goodhue[7]) an. Zu der Untersuchung sind folgende Reagenzien erforderlich: 1. Verdünnte Schwefelsäure [1 Teil konz. Schwefelsäure (D 1,84) + 3 Teile Wasser]. 2. Alkoholische Natriumnitritlösung. Eine Lösung von 1 *g* Natriumnitrit wird in 10 *ccm* Wasser mit 95%igem Alkohol zu 1 Liter aufgefüllt. 3. Kalilauge. 40 *g* Kaliumhydroxyd sind in

[1]) Chem. Weekbl. **33**, 9 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4203 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **102**, 137 (1935). — [3]) D. R. Koolhaas, vergl. diese Ztschrft. **102**, 135 (1935). — [4]) Soap **12**, 113 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2602 (1936). — [5]) Bol. Soc. Quim. Peru **1**, 50 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1395 (1936). — [6]) Soap **12**, 109, 112 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2602 (1936). — [7]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **19**, 118 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2602 (1936).

100 *ccm* Wasser zu lösen. 4. Alkalilösung. Dazu wird 1 Raumteil der Lösung 3 mit 7 Raumteilen der Lösung 2 gemischt. Zur Durchführung der Untersuchung vermischt man 2 *ccm* eines Acetonextraktes (etwa 0,005 bis 0,25 *mg* Rotenon entsprechend) mit 2 *ccm* der Lösung 4 und erwärmt 5 min im Wasserbad auf 25°. Nach Zugabe von 5 *ccm* Lösung 1 wird kräftig umgeschüttelt und noch $^1/_4$ Stde. bei gleicher Temperatur belassen. Die dabei auftretende Färbung erreicht während dieser Zeit ihren Höhepunkt und bleibt etwa 2 Stdn. unverändert bestehen. Zum Vergleich dient eine ebenso behandelte Rotenonlösung von bekanntem Gehalt. Falls bei der Untersuchung von Pflanzenextrakten Trübungen auftreten sollten, sind diese beim Durchschütteln mit wenig Äther zu entfernen. Die von Rotenon und Deguelin herrührende Rotfärbung löst sich dabei nicht.

Erika Frohwein.

Schädlingsbekämpfung. Eine chemische Methode zur Bestimmung der Blattschädlichkeit von technischem Calciumarsenat ist von G. W. Pearce, L. B. Norton und P. J. Chapman[1]) ausgearbeitet worden:

Wie die Versuche der Verfasser zeigen, werden bei der Schädlingsbekämpfung mit Calciumarsenat Blattschädigungen nur durch den mehr oder minder hohen Gehalt an wasserlöslichen Arsenverbindungen hervorgerufen. Auf ihrer Bestimmung gründet sich das Untersuchungsverfahren. 0,5 *g* der Probe werden in einem 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 100 *ccm* Wasser versetzt und 2—3 Stdn. stehen gelassen. Dann wird nach Zusatz von 3 Tropfen 1%iger alkoholischer Thymolphthaleinlösung mit frisch bereiteter, etwa 0,02 n-Kohlensäurelösung bis zur Entfärbung titriert. Nach dem Verdünnen auf 250 *ccm* läßt man unter gelegentlichem Umschwenken 24 Stdn. stehen, filtriert danach durch ein trockenes Filter und bestimmt im Filtrat das Arsen folgendermaßen: 100 *ccm* Filtrat werden mit 20 *ccm* konz. Schwefelsäure und 5 *ccm* Salpetersäure im Kjeldahlkolben bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen abgedampft. Nach dem Abkühlen gibt man 50 *ccm* Wasser zu und dampft nochmals ab. Der wieder abgekühlten Lösung werden nun 20 *g* Natriumchlorid zugesetzt und noch 25 *ccm* einer Lösung von 20 *g* Hydrazinsulfat + 20 *g* Natriumbromid in 1 *l* Salzsäure (1:4). Jetzt wird destilliert und im Destillat Arsenpentoxyd bromometrisch bestimmt. Ein unschädliches Calciumarsenat darf nicht mehr als 0,75% wasserlösliches Arsenpentoxyd enthalten. Handelsprodukte zeigten Gehaltsunterschiede von 0,20—10,5%.

Eine Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung des Silicofluorids des Bariums in Insektenpulvern veröffentlichen J. Vinas und J. Save[2]).

Mehr und mehr werden die zusammengesetzten Fluoride im Kampfe gegen die Insekten angewendet. In erster Linie benutzt man dazu das Silicofluorid des Bariums, da die Silicofluoride des Natriums oder Kaliums pflanzenschädlich wirken. Meistens liegen schon fertige Lockspeisen wie

[1]) Agr. Exp. Stat. New York State Bull. Nr. 234 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4793 (1936). — [2]) Ann. falsific. **29**, 152 (1936).

Gemische mit Kaolin, Talkum, Schwefel und Reis oder Kleie vor. So steht der Sachverständige vor dem Problem, die Analyse in den verschiedensten Erzeugnissen durchführen zu müssen. Es kann wohl eine Aufschlußmethode mit Soda-Pottasche angewendet werden, bei der man das Barium als Sulfat und das Fluor als Calciumfluorid bestimmt, jedoch ist dieses Vorgehen sehr zeitraubend und ist mit größeren Fehlerquellen behaftet. Die vom Verfasser vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden haben sich seit Jahren in der Praxis bewährt und gestatten ein rasches Arbeiten. Das Bariumsilicofluorid wird hierbei titrimetrisch bestimmt. Die Grundlage der Titration bildet die klassische Reaktion der Alkalisilicofluoride:

I. $Na_2SiF_6 + 4\,NaOH = 6\,NaF + SiO_2 + 2\,H_2O$

II. $BaSiF_6 + 4\,NaOH = BaF_2 + 4\,NaF + SiO_2 + 2\,H_2O$.

Ausführung der Bestimmung: 0,5 *g* des Silicofluorids (oder die entsprechende Menge des Pulvers) werden mit 200 *ccm* kochendem Wasser in einem großen Becherglas in Lösung gebracht. Man titriert in der kochenden Lösung mit n-Natronlauge und Phenolrot als Indikator. Infolge der geringen Löslichkeit des Bariumsilicofluorids geht die Titration etwas langsam. Der Farbton schlägt währenddessen in Gelb um, ist jedoch durch die Natronlauge bei Rosa zu erhalten; bleibt er längere Zeit bestehen, so ist die Titration beendet. 1 *ccm* Lauge = 0,0698 *g* $BaSiF_6$. Bei Gegenwart von Calciumoxyd, Carbonat oder Sulfaten, welche das Bariumsilicofluorid zersetzen, ist die Methode nicht genau. Sie erlaubt jedoch in diesen Fällen noch die Wirksamkeit des Produktes zu schätzen.

Das Bariumsilicofluorid schließt oft noch Natriumsilicofluorid als Verunreinigung ein. An und für sich darf ein gutes Bariumpräparat nur Spuren der Natriumverbindung enthalten, denn letztere ist für das Blattwerk äußerst schädlich. Es ist darum auch von großem Wert, das Natriumsilicofluorid schnell bestimmen zu können bei Anwesenheit von Bariumsilicofluorid. Seine relativ große Löslichkeit erlaubt es, eine einfache acidimetrische Titration auszuführen entsprechend der Reaktion I. Nur muß natürlich dabei die Menge Bariumsilicofluorid berücksichtigt werden, welche sich bei den gegebenen Versuchsbedingungen auflösen kann.

Ausführung der Bestimmung: 10 *g* des Silicofluorids (oder die entsprechende Menge Pulver) behandelt man mit 100 *ccm* destilliertem Wasser. Man läßt unter 3- bis 4maligem Umschütteln 2 Stdn. stehen und filtriert dann. 20 *ccm* des Filtrats werden mit 0,1 n-Natronlauge und Phenolrot als Indikator titriert. 1 *ccm* Lauge = 0,0047 *g* Na_2SiF_6.

Von der gefundenen Menge werden 0,2 *g* abgezogen. Dieser Wert wurde für das aufgelöste Bariumsilicofluorid in Rechnung gesetzt.

Als weitere Bestimmungsmethode für das Bariumsilicofluorid geben die Verfasser noch die Wägung als Bariumsulfat an nach Aufschluß des Silicats mit verdünnter Salzsäure. Dazu läßt man 0,5 *g* $BaSiF_6$ mit 20 *ccm* Salzsäure und 50 *ccm* Wasser 30 min kochen und kühlt dann ab. Nach dem Auffüllen zu 500 *ccm* wird filtriert und in 200 *ccm* des Filtrats das Barium als Sulfat bestimmt. 1 *g* $BaSO_4$ = 1,2017 *g* $BaSiF_6$.

Erika Frohwein.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von
P. Haas.

Über farbige und gefärbte Krystallfällungen verschiedener pharmazeutisch wichtiger Stoffe berichtet L. Rosenthaler[1]). Durch Benutzung gefärbter Krystallfällungen wird ein an sich farbloser Niederschlag durch Adsorption oder Mitreißen eines farbigen Stoffes mikroskopisch besser sichtbar gemacht; es wird z. B. Weinsäure mit Mercuriacetat in Gegenwart von Violett 5 Bo gefällt, Theophyllin mit Mercuriacetat in Gegenwart von Gentianaviolett, Brechweinstein mit Silbernitrat in Gegenwart von Anilin- oder Wasserblau; man kann ferner festes Natriumacetat mit einer durch Solidgrün JJo angefärbten Silbernitratlösung versetzen und erhält dann grün gefärbte Krystalle. Versetzt man eine Lösung von Pyridin und Silberacetat in verdünnter Essigsäure mit Sulfaten oder verdünnter Schwefelsäure, so entstehen tief rotbraune Drusen. Diese Reaktion stellt einen Übergang zu den farbigen Krystallfällungen dar, bei denen beide Komponenten farbig sind.

Beispiele für farbige Krystallfällungen. a) FolgendeAlkaloide werden mit 1%iger OrangeII-Lösung in 0,1 n-Salzsäure krystallin gefällt: Alypin (Hydrochlorid), Berberin (Hydrochlorid), Cinchonidin (Sulfat), Ephedrin (Hydrochlorid), Ephetonin (Hydrochlorid), Eucain B (Hydrochlorid), Hexamethylentetramin, Hydrastinin (Hydrochlorid), Kodein (Phosphat), Novocain (Hydrochlorid), Panthesin (Sulfonat), Piperazin, Psicain Neu (Hydrochlorid), Skopolamin (Hydrobromid), optisch aktiv und inaktiv (Atroszin), Strychnin (Acetat). Die gewöhnlich aus Nadeln oder Gruppen von solchen bestehenden Krystallformen und die meist sehr niedrigen Grenzkonzentrationen sind im Original nachzusehen. Die höchste Grenzkonzentration tritt bei Eucain B-hydrochlorid auf (1:7500 — 1:10000). Andere Alkaloide geben amorphe Fällungen. Einzelheiten sind im Original nachzusehen, wo auch die Erfassungsgrenzen angegeben sind. Die Niederschläge pflegen orange zu sein, es kommen aber auch gelbe, braungelbe und tief orangerote Fällungen vor, oft an verschiedenen Stellen eines und desselben Präparates.

Bei Fällungen ammoniakalischer Lösungen von Barbitalen mit den ammoniakalischen Lösungen von Methylenblau, Kitonblau A, Methylviolett, Phloxin, Rhodamin GH ist es noch nicht klar, ob es sich um echte Verbindungen (farbige Fällungen) oder um Adsorption von Farbstoff (gefärbte Fällungen) handelt. Als Beispiele werden Rhodaminfällungen angeführt mit Allylisopropyl-barbitursäure, Dial, Eldoral, Evipan-Natrium, Luminal, Noctal, Pernocton, Phanodorm, Prominal, Sandoptal, Veronal. Anfangs treten bei allen angeführten Barbitalen, mit Ausnahme von Veronal, amorphe Fällungen auf, aus denen sich späterhin bei den meisten Substanzen plattenförmige Krystalle und Gruppen von solchen entwickeln. Seltener treten Stäbe und Spieße,

[1]) Mikrochemie **20**, 85 (1936).

in vielen Fällen sphärokrystalline Gebilde auf. Die Krystallfällungen sind meist tiefrot. In einigen Fällen, z. B. bei den Nädelchen der Reaktionsprodukte des Veronals und den sphärokrystallinen Gebilden des Luminals, tritt mehr braunrote Färbung auf. Die gröberen Ausflockungen erscheinen unter dem Mikroskop lila. Grenzkonzentrationen sind nicht angegeben. Die verwendeten Farbstoffe stammen von der Firma CIBA (Basel).

Im Hinblick auf die Verwendung der Phthalsäure zur optischen Identifizierung einiger Alkaloide stellen K. P. Yorks und Mary L. Willard[1]) die betreffenden Alkaloidphthalate dar. Cinchonidin, Cinchonin, Spartein, Morphin, Coffein, Theobromin, Cocain reagieren nicht. Strychnin liefert ein Monophthalat mit 1 Molekül Krystallwasser, orthorhombisch (Prismen, auch in Rosetten; Quadrate). Es könnte sich zum Bestätigungsnachweis des Strychnins eignen. Strychnin allein ist orthorhombisch mit anderen optischen Daten[2]). Gute Ergebnisse liefern die orthorhombischen Phthalate von 1. Chinin (farblose Prismen aus Alkohol), 2. Brucin (farblose Nadeln in kreisförmig angeordneten Büscheln). Die optischen Daten sind im Original enthalten.

Einige Nachweise zur Identifizierung des Yohimbins geben Mary Louise Shaner und Mary L. Willard[3]) an. — 1. Optische Eigenschaften des Yohimbins. Natronlauge und Kalilauge geben stabförmige Krystalle, schwächere Basen geben langgestreckte Sechsecke (F. P. unkorr. 228°. Anisotrop, parallel auslöschend, zweiachsig, orthorhombisch). — 2. Yohimbin und Metallchloride. 1%ige Lösungen in Wasser oder Alkohol werden in der Hitze in äquimolekularen Anteilen zusammengebracht. Bariumchlorid und Kaliumchlorid ergeben mit (Y)[4]) und (Y-HCl)[5]) buschige Krystallgruppen; die mit Kaliumchlorid gebildeten zeigen kennzeichnende Bogensehnenstruktur. Rubidium, -Natrium- und Kaliumchlorid bilden mit (Y) und (Y-HCl) Stäbchen; die Stannochloridverbindung zeigt lebhafte Polarisationsfarben. (Y) gibt mit Lithiumchlorid, (Y) und (Y-HCl) geben mit Strontiumchlorid feine Krystallstäbe; die Strontiumchloridverbindungen sind stark doppelbrechend. Die meisten Krystallgebilde löschen parallel aus und haben negative Elongation. — 3. Yohimbin und Alkaloidreagenzien. (Y) und (Y-HCl) werden in 1%iger Lösung bei Zimmertemperatur mit verschiedenen 5%igen Reagenslösungen zusammengebracht. Hier werden nur kennzeichnende Reaktionen angeführt: Bariumnitrat: Wohlgeformte Krystallgruppen (Y, Y-HCl). Chromsäure: Krystallbüschel mit lichtgelbdunkelgelbem Dichroismus (Y). Kaliumacetat: Nadelartige Stäbe, auch in Gruppen, niedere Doppelbrechung, negative Elongation (Y). Kaliumpermanganat: Augenblickliche Reduktion (Y, Y-HCl). Natriumcarbonat und Natriumbenzoat geben Krystallgruppen

[1]) Mikrochemie **19**, 227 (1936); siehe auch unter „Anorganische Mikrochemie. Qualitative Analyse", vergl. diese Ztschrft. **111**, 354 (1937, 38). — [2]) Siehe auch F. E. Wright, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1647 (1916). — [3]) Mikrochemie **19**, 222 (1936). — [4]) Hier und später: (Y) = Yohimbin. — [5]) Hier und später: (Y-HCl) = Yohimbin-Hydrochlorid.

(Y, Y-HCl). Saccharin: Krystallnadelgruppen (Y, Y-HCl). Die Krystallfällungen mit Kalilauge, Bariumnitrat, Natriumcarbonat, Natriumbenzoat und Saccharin löschen parallel aus und zeigen negative Elongation. — 4. Die beste Methode zur endgültigen Identifizierung des Yohimbins bildet die Feststellung der optischen Eigenschaften seiner Salze. Diese werden durch Lösung des Alkaloids in Alkohol, Zusatz einer verdünnten Lösung der Säure in molarem Verhältnis und 2stündiges Erwärmen unter Rückflußkühlung hergestellt. Am kennzeichnendsten ist die Probe mit Monochloressigsäure: Schimmernde Fällung stabförmiger Krystalle, schief auslöschend, triklin. Umkrystallisiertes Yohimbin-Hydrochlorid ist orthorhombisch, parallel auslöschend; negative Elongation. Salpetersäure und Perchlorsäure werden reduziert. Letztere gibt eine tiefgrüne Lösung. Es werden ferner die optischen Eigenschaften der Salze mit Oxalsäure, Weinsäure und Pikrinsäure geprüft (nadel- oder stabförmig). — 5. Außer zwei bereits bekannten Farbreaktionen sind wenig charakteristische Gelbfärbungen mit Salzsäure und Salpetersäure angeführt. Im ultravioletten Licht gibt Yohimbin in verschiedenen Lösungsmitteln schwache Fluorescenz. (Y-HCl), (Y)-Chloracetat, -Tartrat und -Pikrat geben in Methylalkohol mehr oder weniger grüne Fluorescenz; dieselben Salze (ausgenommen Tartrat) reagieren in Äthylalkohol ebenso. (Y)-Pikrat erscheint in tertiärem Amylalkohol schwach grün, in Aceton und Äther grün. Das Hydrochlorid und das Chloracetat fluorescieren in Aceton weiß. Sonst treten nur schwache Fluorescenzen auf.

Bei der mikrocolorimetrischen Bestimmung des Benzols in Blut und Harn von S. J. Pearce, H. H. Schrenk und W. P. Yant[1]) wird das Benzol durch einen Luftstrom aus der Probe ausgetrieben und in einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure aufgenommen, in der es zu m-Dinitrobenzol nitriert wird. Das Reaktionsgemisch wird neutralisiert und mit 10 *ccm* Butanon extrahiert. Auf Zusatz von 1,5 *ccm* 40%iger Natronlauge zum Auszug entsteht eine rötliche Färbung, die der Menge des m-Dinitrobenzols proportional ist. Zur Colorimetrie werden Dinitrobenzol-Standardlösungen hergestellt. Es läßt sich noch 1 γ Benzol mit 10% Genauigkeit bestimmen.

Die Mikrobestimmung von Procain[2]) im Liquor von H. Koster, A. Shapiro und Edna Posen[3]) beruht auf der Bildung einer farbigen Verbindung, die Procain mit Vanillin in verdünnter Schwefelsäure gibt[4]). Die Verbindung wird durch Kaliummercurijodid quantitativ gefällt und nach Wiederauflösung colorimetriert. — Reagenzien: 1. Vanillinreagens: Man löst 10 *g* Vanillin in 40 *ccm* 95%igem Alkohol, füllt mit 0,833 n-Schwefelsäure zum Liter auf und filtriert, wenn es sich als nötig erweisen sollte. 2. Kaliummercurijodidreagens: Man löst 40 *g* Mercurijodid und 60 *g* Kaliumjodid in 1 *l* Wasser. 3. 0,1 m-Lösung

[1]) U. S. Dep. Interior. Bur. Mines Rep. Invest. 3302 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 1034 (1936). — [2]) Amerikanische Bezeichnung für Novocain. — [3]) Journ. Lab. clin. Med. 21, 1096 (1936). — [4]) R. Maesemaecker und V. Lucas, Bol. Assoc. brasil. pharm. 12, Nr. 8, 12 (1931).

von Trinatriumphosphat; diese wird aus krystallisiertem Salz bereitet und ist nur wenige Tage haltbar. 4. Etwa 0,05 m-Phosphorsäure, aus sirupöser Phosphorsäure bereitet. 5. 0,0080%ige Kaliumchromatlösung. — Apparatur: Mikrocolorimeter mit Gefäßen von 20 *mm* Tiefe bei 1 *ccm* Füllung. Farbfilter 35 und 47 (Eastman Kodak). — Ausführung: Eine Liquormenge, die 0,2—1,5 *mg* Procain enthält[1]), wird in ein konisches 15 *ccm*-Zentrifugenglas gebracht. Man setzt etwa 1 *ccm* (1), kurz nachher etwa 1 *ccm* (2) zu, beide am besten aus Tropfflaschen. Nach einigen Minuten werden die Fällungen etwa 5 min mäßig schnell zentrifugiert. Das Überstehende wird möglichst vollständig abgegossen, die gelbe, ölige Fällung an den Wänden und am Boden des Röhrchens wird rasch 3mal mit destilliertem Wasser gewaschen und die Röhrchen werden bei Zimmertemperatur im Exsiccator getrocknet. Man versetzt die getrocknete Fällung mit 3 *ccm* (3), rührt 1 min kräftig mit einem Glasstab, setzt 1 *ccm* (4) zu und bringt die Flüssigkeit rasch in das eine Colorimetergefäß, (5) in das andere und liest ab, am besten 5 min nach Zusatz von (3). Beide Lichtfilter liegen zusammen im Okular. Vor jeder Bestimmung einer Serie werden Colorimetergefäß und Tauchcylinder mit der neuen Lösung abgespült. — Berechnung: Die Alkaloidmenge kann vom Diagramm im Original abgelesen oder nach folgender Formel berechnet werden: $0{,}040 + 0{,}039\ X = mg$ Procain in der Probe. (X = Ablesung in *mm* Standard gegen 10 *mm* Probe). Der mittlere Fehler für Proben von 0,2—1,0 *mg* ist 0,027 *mg*[2]). Der günstigste Bestimmungsbereich liegt bei Probemengen von 0,4—0,6 *mg*. Bekannte Procainzusätze werden unabhängig vom Probevolumen befriedigend wiedergefunden. Vermeidet man es, mit dem Glasstab an der Gefäßwand zu kratzen, so fällen die Reagenzien etwa aus dem Procain abgespaltene p-Aminobenzoesäure nicht, so daß man 0,2—1 *mg* Procain noch neben 2,5 *mg* p-Aminobenzoesäure bestimmen kann. Die Reaktion kann zur qualitativen Unterscheidung von Procain und Cocain dienen, denn Cocain gibt eine farblose Fällung. Einige andere Lokalanästhetica (z. B. Butyn, Anästhesin) reagieren ähnlich wie Procain; die von Anästhesin bewirkte Färbung ist aber viel schwächer als bei Procain.

P. Haas.

---

[1]) Entspricht während der Anästhesie gewöhnlich 0,05—0,5 *ccm* Liquor. — [2]) Fehlerdiagramm im Original.

Über die nephelometrische Morphinbestimmung mit Vanadinmolybdänsäure.

Von

W. Deckert.

Aus dem Hygienischen Staatsinstitut zu Hamburg.
(Damaliger Direktor: Geh. Med.-Rat Prof. Dr. med. et phil. R. O. Neumann.)

[Eingegangen am 19. Februar 1938.]

Vor kurzem wurde von mir ein Verfahren zur nephelometrischen Bestimmung kleiner Morphinmengen im Harn mittels Vanadinmolybdänsäure beschrieben (1)*). Diese erste Veröffentlichung diente vorwiegend der Bekanntgabe des Verfahrens sowie der Erörterung seiner Verwendbarkeit im klinisch-chemischen Laboratorium. Die vorliegende Arbeit soll nunmehr eine eingehende Darstellung der analytischen Grundlagen des Verfahrens bringen, wobei vor allen Dingen auf die Anwendung eines neuen, für die Trübungsanalyse beachtlichen Prinzips der Trennung störender Stoffe auf fällungsanalytischer Grundlage - von mir „Stufenfällung" oder „stufenweise Fällung" benannt - näher eingegangen werden soll.

Anlaß zur Ausarbeitung des Verfahrens war das Bedürfnis, im Verdacht des Morphinismus stehende Personen oder rückfällige Morphinisten durch den Nachweis von Morphin im Harn überführen zu können. Nach Erlaß des neuen Opiumgesetzes vom 10. Dezember 1929 wurde das Fehlen eines derartigen Verfahrens von den Gesundheitsämtern und den in Frage kommenden Kliniken ganz besonders unangenehm empfunden. Alle bisherigen Morphinbestimmungsmethoden erwiesen sich für eine einigermaßen exakte Bestimmung kleiner Morphinmengen im Harn als unbrauchbar. Die empfindlichsten der bekannten quantitativen mikroanalytischen Methoden seien hier genannt:

1. L. Georges und A. Gascard (4) benutzten die Farbreaktion mit Jodsäure. Nach A. Heiduschka und M. Faul (5) liegt der Anwendungsbereich dieser Methode zwischen 180 und 600 γ Morphin.

2. Die Methode von C. Mai und C. Rath (7), die auf der Farbreaktion mit Formalinschwefelsäure beruht, hat einen Anwendungsbereich, der nach Heiduschka und Faul (5) zwischen 70 und 700 γ Morphin liegt.

3. Das Verfahren von L. Lautenschläger (6) beruht auf der Farbreaktion mit Diazobenzolsulfosäure und ist nach den eigenen Angaben des Verfassers zwischen 50 und 500 γ Morphin anwendbar.

*) Die Anmerkungen befinden sich am Schluß der Abhandlung, S. 257.

4. P. Fleischmann (2) schied das Morphin als Phosphormolybdänsäurekomplex ab und stellte mit dessen gefärbter Lösung in konz. Schwefelsäure Farbvergleiche an. Als Anwendungsbereich dieser Methode gibt Fleischmann selbst 20—2000 γ an.

Allen vier Methoden ist gemeinsam, daß sie auf Farbreaktionen des Morphins beruhen. Hierin liegt aber gleichzeitig auch der Grund ihres Versagens bei der Morphinbestimmung im Harn. Denn diese Farbreaktionen geben nur dann zuverlässige und eindeutige Ergebnisse, wenn das Morphin völlig frei ist von Verunreinigungen. Bei den Bemühungen aber, das Morphin so rein abzuscheiden, wie es zur Ausführung einer der genannten Farbreaktionen nötig ist, sei es durch Extraktion, Umkrystallisation oder Sublimation (9), sind die Morphinverluste so hoch und ist das Ausmaß der Verluste so schwankend, daß selbst da, wo noch von einem positiven Befund die Rede sein kann, irgendwelche Angaben über die Menge des ursprünglich vorhandenen Morphins ausgeschlossen sind.

Wollte man zu einem praktisch brauchbaren Bestimmungsverfahren kommen, so mußte man versuchen, neue Wege zu gehen. Bei der zunehmenden Beliebtheit nephelometrischer Bestimmungsmethoden in der medizinischen Chemie und bei der Einfachheit und Genauigkeit, mit denen sich Trübungen photometrisch messen lassen, wurde daran gedacht, die bekannten Alkaloidfällungsreaktionen auf ihre Eignung für die Trübmessung von Morphin zu untersuchen.

Vielleicht mag dieser Gedanke manchem Analytiker im ersten Augenblick fragwürdig erscheinen, wenn man bedenkt, daß die hier in Betracht kommenden Reaktionen für Morphin noch weniger eindeutig sind als die erwähnten Farbreaktionen, ja, daß die Fällungsreaktionen nicht einmal für die Gruppe der Alkaloide spezifisch sind und eine restlose quantitative Trennung störender Stoffe natürlich denselben Schwierigkeiten begegnen müßte wie bei den bisherigen colorimetrischen Morphinbestimmungsmethoden. Indessen lassen sich bei der Trübungsanalyse störende Mitfällungen von Spuren verunreinigender Substanzen auch ohne restlose „quantitative Trennung" leichter ausschalten als deren störender Einfluß auf die Erzeugung bestimmter Farbtöne. Gewiß sind die hier in Frage kommenden Fällungsmittel „Gruppen-Fällungsmittel". Die Zahl der ausfällbaren Verbindungen ist jedoch sehr von der Konzentration der gelösten Stoffe abhängig. Je niedriger die Konzentration ist, um so kleiner wird die Anzahl der Verbindungen, die in dieser Konzentration noch fällbar sind. Ein und derselbe Stoff kann ferner verschiedenen Fällungsmitteln gegenüber eine verschieden große Fällungsempfindlichkeit aufweisen. Wählt man unter diesen Reaktionen zwei von extremen Empfindlichkeitsgraden aus, also eine wenig empfindliche und eine

besonders empfindliche Reaktion, dann ist es möglich, durch stufenweise Anwendung der Reaktionen den gesuchten Stoff weitgehend von störenden Stoffen zu befreien. Nur Stoffe, die sich bei sozusagen allen Fällungsreaktionen in ihrer Empfindlichkeit nicht von dem gesuchten Stoff unterscheiden, würden bei dieser „stufenweisen Fällung" nicht abtrennbar sein. Welche Grundsätze bei derartigen „Stufenfällungen" zu beachten sind, soll zunächst theoretisch erörtert werden.

A. Theoretischer Teil.

Wenn z. B. zwei gelöste Stoffe A und B auf Zusatz eines dritten Stoffes eine Fällung ergeben, die Fällungsempfindlichkeit beider Stoffe jedoch verschieden ist, kann durch Verdünnen der Lösung ein Konzentrationsbereich erhalten werden, in dem bei Zusatz des Reaktionsmittels nur noch der empfindlicher reagierende Stoff gefällt wird, der andere jedoch in Lösung bleibt. Vorausgesetzt wird hierbei, daß die Fällung des einen Stoffes die Fällungsempfindlichkeit des anderen Stoffes nicht beeinflußt. Ob dieses der Fall ist, hat ein Versuch zu entscheiden.

Dieses Verhalten kann in folgender Weise analytisch ausgenutzt werden, wobei A der Stoff mit größerer, B der Stoff mit geringerer Fällungsempfindlichkeit einem bestimmten Reaktionsmittel gegenüber sei.

Ist A der zu bestimmende Stoff und eignet sich die Fällungsreaktion zur Trübungsmessung, so kann man die Reaktion und die Trübungsmessung unmittelbar in dem bis zur Grenzkonzentration von B verdünnten Lösungsgemisch von A und B ausführen. Natürlich muß hierbei ein bestimmtes mengenmäßiges Verhältnis der Stoffe A und B zueinander gewahrt bleiben. Von dem gesuchten Stoff A muß mindestens so viel anwesend sein, wie seiner Erfassungsgrenze bei der Grenzkonzentration entspricht. Nach oben hin kann Stoff A in beliebiger Menge vorhanden sein. Umgekehrt ist es bei dem auszuschaltenden Stoff B. Seiner Menge ist nach unten hin keine Grenze gesetzt, nach oben ist sie jedoch abhängig von dem Verhältnis der Grenzkonzentration von B zu der Grenzkonzentration von A. Dieses Verhältnis sei mit $\frac{b}{a}$ bezeichnet. Dann ist die Höchstmenge B, die neben A vorhanden sein darf, $A \cdot \frac{b}{a}$. Setzt man z. B. die Menge A = 1, für $a = 10^{-5}$, für $b = 10^{-4}$, dann ist B = 10. Das heißt, die Möglichkeit der Trübungsbestimmung von A neben B ist in diesem angenommenen Falle gegeben, solange von B nicht mehr als höchstens das Zehnfache neben A vorhanden ist. Dieser Höchstwert ist nur ein theoretischer Grenzwert. Wie weit man praktisch an ihn herankommen darf, kann mit Sicherheit nur der Versuch entscheiden. Ist B

größer als $A.\frac{b}{a}$, dann muß dieser Überschuß von B zuvor auf irgendeine Weise abgetrennt werden. Diese Trennung braucht jedoch keine quantitative zu sein; es genügt die Abtrennung des Überschusses.

Soll hingegen B (also der weniger empfindlich reagierende Stoff) bestimmt werden, dann kann das verschiedene Fällungsverhalten von A und B dem angenommenen Reaktionsmittel gegenüber lediglich zur Abscheidung des bei der Grenzkonzentration von B ausfallenden und abfiltrierbaren Anteils von B benutzt werden. In diesem Filtrat kann nun nicht mit Hilfe der gleichen Fällungsreaktion eine Trübmessung von B vorgenommen werden. Diese ist vielmehr nur dann möglich, wenn es eine andere Fällungsreaktion gibt, die für B empfindlicher, für A gleich oder weniger empfindlich ist als die zuerst angewendete Reaktion.

Dieses Prinzip der Ausschaltung unerwünschter Mitfällungen in der Trübungsanalyse durch stufenweise Anwendung extrem empfindlicher Fällungsreaktionen bei verschiedenen Verdünnungsgraden ist gewissermaßen eine Abart des Prinzips der „fraktionierten Fällung", das in der Tüpfelanalyse eine Rolle spielt, z. B. bei der Fällung von Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalzen mit Rubeanwasserstoff nach P. Rây (10) oder bei der Tüpfelung von jodid-, bromid- und chloridhaltigen Lösungen mit Silbernitrat (11).

Soweit das Grundsätzliche. Auf den besonderen Fall der nephelometrischen Morphinbestimmung übertragen, folgt daraus die Notwendigkeit einer vergleichenden Untersuchung aller in Betracht kommenden Fällungsreaktionen unter Berücksichtigung der Störungsmöglichkeit der Reaktion durch andere im Harn vorkommende Verbindungen. Da jedoch die Zahl der letzteren unübersehbar groß ist, wurde als Maßstab für die Beurteilung der Eignung der angewendeten Reaktionen nur eine Gruppe solcher Störungsstoffe in die Untersuchung einbezogen, und zwar aus naheliegenden Gründen die Gruppe der Alkaloide. Aber auch hier mußte Beschränkung walten. Für die Auswahl der Alkaloide war teils therapeutische Bedeutung, teils leichte Beschaffungsmöglichkeit maßgebend.

Störungsmöglichkeiten durch normalerweise im Harn vorkommende Stoffe brauchten nicht durch positiven Beweis für jeden einzelnen Stoff ausgeschaltet zu werden. Hier mußte summarisch der stets aufs neue beobachtete negative Reaktionsausfall bei der Untersuchung von „Normal-Urinen" genügen.

Auf die Frage des Einflusses anderer Stoffe, die weder zu den physiologischen Bestandteilen des Harns, noch zu den Alkaloiden gehören, sondern entweder pathologischen oder therapeutischen Ursprungs sind, müßte dann wiederum von Fall zu Fall eingegangen werden. In dieser Richtung wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

Praktisch kam es nun auf folgende beiden Bedingungen an:

1. Es mußte eine für Morphin besonders empfindliche, für die zum Vergleich herangezogenen Alkaloide in möglichst weitem Umfange weniger empfindliche Reaktion ausfindig gemacht werden, die für die Ausführung von Trübungsmessungen geeignet war.

2. Es galt eine für Morphin möglichst unempfindliche, für andere Alkaloide jedoch erheblich empfindliche Fällungsreaktion zu suchen, bei der umgekehrt die Bildung leicht filtrierbarer Niederschläge erwünscht war.

Bei der systematischen Prüfung der bekannten Alkaloidfällungsmittel zeigte es sich, daß die zweite Bedingung leichter zu erfüllen war als die erste. Morphin reagiert im allgemeinen weniger empfindlich als die meisten anderen Alkaloide. Als besonders geeignet erwies sich hier die Fällung mit Molybdänsäure. — Hingegen erschien die erste Bedingung zunächst unerfüllbar. Für die Trübungsmessung grundsätzlich geeignet waren lediglich die Heteropolysäuren von Molybdän und Wolfram; aber die bekannten unter ihnen waren Morphin gegenüber zu unempfindlich. Es gelang jedoch, durch Austausch der Phosphorsäure in der Phosphormolybdänsäure mit Vanadinsäure einen hinreichend empfindlichen Morphin-Vanadin-Molybdän-Komplex aufzufinden. Allerdings konnte bisher eine haltbare Lösung der Vanadinmolybdänsäure nicht hergestellt werden. Zur Fällung des Morphins muß man daher ein Molybdat und ein Vanadat nach Ansäuerung der Morphinlösung getrennt zusetzen.

Dieser getrennte Zusatz von Molybdat und Vanadat erwies sich für die beabsichtigte Abtrennung des Morphins von störenden Begleitstoffen nicht nur als möglich, sondern sogar als besonders vorteilhaft, indem er eine einfache Verknüpfung der Bedingungen 1 und 2, also der Abtrennung von Störungsstoffen und der Trübungsmessung von Morphin in einem fortlaufenden Arbeitsgang in geradezu idealer Weise ermöglicht. Man fällt zunächst die saure morphinhaltige Lösung mit Molybdat. Jenseits der Grenzkonzentration der Morphin-Molybdat-Fällung werden hierbei nur die bei der nachfolgenden Trübungsmessung als Störer in Frage kommenden Begleitstoffe des Morphins ausgeschieden, nicht aber Morphin selbst. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird zu dem noch freie Molybdänsäure enthaltenden Filtrat Vanadat hinzugefügt. Die jetzt sich bildende Vanadinmolybdänsäure fällt das Morphin in einer für die Trübungsmessung geeigneten Form. Reste der Störungsstoffe im Filtrat können auf Vanadatzusatz keine Zunahme der Trübung bewirken.

Im folgenden seien nunmehr die Versuche beschrieben, durch die der Umfang der Genauigkeit und die Eindeutigkeit des Verfahrens näher abgegrenzt werden.

B. Experimenteller Teil.

1. Übersicht über die Empfindlichkeit einiger der wichtigsten für die Trübungsanalyse in Betracht kommenden Alkaloidreaktionen.

Folgende Fällungsmittel erwiesen sich als ungeeignet zur Herstellung von Morphin-Trüblösungen, die dem Beerschen Gesetz entsprachen: Platinchlorid, Goldchlorid, Chlorzink-Jodlösung, Pikrinsäure und Pikrolonsäure. Grundsätzlich brauchbar waren nur die Heteropolysäuren von Molybdän und Wolfram. Daneben wurde noch die Fällung durch Kaliumquecksilberjodid (Mayers Reagens) und Molybdänsäure näher untersucht. Die Empfindlichkeit der Alkaloidfällungen mit diesen Reagenzien liegt allgemein im Verdünnungsbereich 10^{-4} bis 10^{-5}. Um eine Übersicht über die unterschiedliche Empfindlichkeit dieser Reaktionen mit Morphin im Vergleich zu anderen Alkaloiden zu erhalten, wurden einige der wichtigsten Alkaloide ausgewählt (siehe die Bemerkung über die Auswahl im theoretischen Teil) und in wäßrigen Lösungen von der Verdünnung 10^{-4} und 10^{-5} mit den verschiedenen Fällungsmitteln versetzt. Als Maß der Fällungsstärke diente der Wert der Trübungsmessung etwa 10 min nach Zusatz des Fällungsmittels. Dieser Wert vermittelt ein sehr anschauliches Bild der verschiedenen Fällungsempfindlichkeit. Die Zahlen dürfen jedoch nur als allgemeine Richtzahlen für die Größenordnung der Fällungsstärke gewertet werden.

In Tab. I (S. 247) stellen die Zahlen die absoluten Trübungswerte dar. Der Übersicht halber sind die Trübungswerte bis auf die zweite Stelle nach dem Komma auf- bezw. abgerundet. F bedeutet Flockung oder Absetzung der Fällung. Ein waagerechter Strich zeigt an, daß keine Trübung mehr auftrat oder daß die gemessene Trübung unterhalb 0,005 lag; oberhalb 0,200 wurde der Trübungsgrad nicht weiter differenziert. Zur Trübungsmessung wurde ein Trübungsmesser nach Zeiss verwendet. Die Messung geschah in gewöhnlichen Reagensgläsern von 16 *mm* lichter Weite mit keilförmiger Beleuchtung und Vergleichshelligkeit 4 unter Zwischenschaltung des Grünfilters.

Ein genauerer Vergleich der in der Tabelle I (S. 247) enthaltenen Zahlen eröffnet eine ganze Reihe von Möglichkeiten, einzelne Alkaloide aus einem Alkaloidgemisch durch „Stufenfällung" abzutrennen. Hier interessiert jedoch nur die Möglichkeit der Isolierung von Morphin.

Es zeigt sich folgendes:

1. Die Fällungsempfindlichkeit von Morphin mit Molybdänsäure ist im Vergleich zu anderen Alkaloiden verhältnismäßig gering.

2. Die Fällungsempfindlichkeit von Morphin mit Vanadinmolybdänsäure ist verhältnismäßig groß.

Tabelle I.

Alkaloid in wäßriger Lösung verdünnt auf:	Absolute Trübung etwa 10 min nach Zusatz untenstehender Trübungsreagenzien.											
	Kalium-Quecksilberjodid		Phosphor-Wolframsäure		Silico-Molybdänsäure		Phosphor-Molybdänsäure		Vanadin-Molybdänsäure		Molybdänsäure	
	10^{-4}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-5}
Acedicon hydrochl.	F	0,14	0,17	—	0,07	—	0,11	0,02	>0,20	—	>0,20	—
Apomorphin	0,19	—	0,02	—	0,05	—	0,04	—	0,06	0,01	0,10	0,01
Brucin	0,13	0,08	0,07	0,02	0,02		0,04	—	0,02	—	0,03	—
Chinin sulfuric.	F	0,17	0,04		0,08	—	0,17	—	F	0,10	F	0,12
Cinchonin	>0,20	—	0,01	—	—	—	0,01	—	0,20	—	>0,20	0,01
Cocain hydrochl.	F		F	—	F		F	—	>0,20	—	>0,20	—
Dicodid bitartaric.	0,19	0,12	0,03		0,02	—	0,14	—	>0,20		>0,20	—
Dilaudid hydrochl.	0,17	—	0,17	—	0,03	—	0,10	—	>0,20	0,04	0,03	—
Dionin hydrochl.	0,14	—	0,06	—	0,13	—	0,14	0,01	0,09	—	0,11	—
Eukodal hydrochl.	F		>0,20	—	0,16	—	0,14	—	0,01	—	0,01	—
Heroin hydrochl.	>0,20		0,12	0,02	0,08	—	0,11	0,02	>0,20	0,01	0,13	—
Kodein	0,19	—	0,10	—	0,16	—	0,13	0,01	0,02		0,04	—
Kodein phosph.	0,16	—	0,17	—	>0,20	—	0,14	—	>0,20	—	F	—
Morphin hydrochl.	0,08	—	0,02	—	0,04	—	0,07	—	>0,20	0,04	0,04	—
Nicotin	F	0,07	0,04	0,01	0,10	0,07	F	0,03	0,01	—	0,01	—
Strychnin nitric.	0,17	0,09	0,13	0,03	0,03	0,01	0,03	0,02	F	0,03	F	0,02

3. Dilaudid und Morphin verhalten sich gegenüber Molybdänsäure und Vanadinmolybdänsäure übereinstimmend. Eine Identifizierung dieser beiden nahe verwandten Stoffe wäre fällungsanalytisch höchstens durch die erheblich unterschiedliche Fällungsempfindlichkeit gegenüber der Phosphorwolframsäure zu erzielen. Eine Identifizierung ist jedoch praktisch belanglos, da das Vorkommen von Morphin und Dilaudid im Harn klinisch und forensisch fast gleich zu bewerten ist. Ein stark positiver Befund wird zudem stets - ein schwacher Befund in den meisten Fällen — für Morphin sprechen, da Dilaudid als Morphinersatz verhältnismäßig selten ist und dann in bedeutend geringerer Menge als Morphin verwendet wird.

4. Von den übrigen untersuchten Alkaloiden sind es nur vier (Brucin, Kodein, Eukodal und Nicotin), die mit Molybdänsäure eine gleiche oder geringere Fällungsempfindlichkeit haben wie Morphin und Dilaudid. Im Gegensatz zu diesen beiden letzteren können jedoch solche Mengen dieser vier Alkaloide, die durch Molybdänsäure nicht mehr fällbar sind, auch nicht durch Vanadinmolybdänsäure ausgefällt werden.

Das Sonderverhalten von Morphin und Dilaudid gegenüber der Vanadinmolybdänsäure im Verhältnis zu den anderen Alkaloiden kommt noch deutlicher in Tabelle II (S. 249) zum Ausdruck.

In Tabelle II (S. 249) wurden von verschiedenen Lösungsstärken der gleichen Alkaloide wie in Tabelle I (S. 247) die durch Molybdänsäure (a) und die durch Vanadinmolybdänsäure (b) erzeugten Trübungen nebeneinander gestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden die b-Werte kursiv gesetzt. Während bei Morphin und Dilaudid die Vanadinmolybdänsäure-Fällung etwa zehnmal empfindlicher ist als die Molybdänsäure-Fällung, ist bei fast allen anderen Alkaloiden die Vanadinmolybdänsäure-Reaktion eher weniger empfindlich als die Molybdänsäure-Reaktion. Eine Ausnahme bildet hier nur das Heroin, dessen Vanadinmolybdänsäure-Reaktion ebenfalls empfindlicher ist als die der Molybdänsäure allein, allerdings nur etwa um das Doppelte gegenüber dem Zehnfachen von Morphin und Dilaudid. Es ist dies durchaus verständlich, da Heroin, ebenso wie Dilaudid, dem Morphin chemisch und pharmakologisch sehr nahe verwandt ist. Theoretisch wird hierdurch zwar die Spezifität der Morphinreaktion, die bereits durch Dilaudid eingeschränkt worden ist, um ein Weiteres vermindert. Praktische Bedeutung dürfte dies jedoch nur dort haben, wo ein ungewöhnlich starker Heroin-Abusus vorliegt. Geringe Heroinmengen (unter 5 *mg*/1 *l* Urin) könnten unter den Bedingungen, die sich für die Morphinbestimmung im Harn als zweckmäßig erwiesen haben, mit Vanadinmolybdänsäure nicht mehr gefunden werden. Größere Heroinmengen im Harn könnten jedoch unter Umständen einen niedrigen Morphingehalt vortäuschen (5 Teile Heroin entsprechen trübungsanalytisch ungefähr 1 Teil Morphin). Dennoch wird man bei niedrigen

Tabelle II.

Gegenüberstellung der in Alkaloidlösungen gleicher Konzentration erzeugten Trübungen mittels Molydänsäurefällung (a) und Vanadin-Molybdänsäurefällung (b).

		Alkaloid in schwach salpetersaurer wäßriger Lösung verdünnt auf:						
		$1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
		absolute Trübung: a nach Molybdatzusatz, b nach Zusatz von Molybdat + Vanadat.						
Acedicon hydrochl.	a	0,23	0,01	—	—			
	b	*0,25*	—	—	—			
Apomorphin . . .	a	0,10	0,06	0,04	0,01			
	b	*0,06*	*0,05*	*0,02*	*0,01*			
Brucin	a	0,03	0,01	—	—			
	b	*0,02*	—	—	—			
Chinin sulfuric. .	a	F	F	0,20	0,12	0,05	0,03	0,02
	b	F	F	*0,19*	*0,10*	*0,04*	*0,02*	*0,01*
Cinchonin	a	0,23	0,08	0,04	0,01	—	—	—
	b	*0,20*	*0,07*	*0,04*	—	—	—	—
Cocain hydrochl. .	a	0,27	0,11	—	—	—	—	—
	b	*0,28*	*0,12*	—	—	—	—	—
Dicodid bitartaric.	a	0,22	0,01		—			
	b	*0,23*	—	—	—			
Dilaudid hydrochl.	a	0,03	0,01	—	—	—	—	—
	b	*0,31*	*0,21*	*0,13*	*0,04*	—	—	—
Dionin hydrochl. .	a	0,11	0,01	—	—			
	b	*0,09*	*0,01*	—	—			
Eukodal hydrochl.	a	0,01	—	—	—			
	b	*0,01*	—	—	—			
Heroin hydrochl. .	a	0,13	0,09	0,01	—			
	b	*0,27*	*0,13*	*0,02*	*0,01*	—	—	—
Kodein	a	0,04	—	—	—	—	—	—
	b	*0,02*	—	—	—	—	—	—
Kodein phosph. .	a	F	0,17	0,01		—		
	b	*0,24*	*0,01*	—	—	—	—	—
Morphin hydrochl.	a	0,04	0,02	—				
	b	*0,31*	*0,24*	*0,11*	*0,04*	—	—	—
Nicotin	a	0,01	—	—				
	b	*0,01*	—	—				
Strychnin nitric. .	a	F	0,22	0,12	0,02	0,01		
	b	F	*0,23*	*0,12*	*0,03*			

Morphinbefunden nicht gleich an Heroin zu denken brauchen, jedenfalls nicht in Mitteleuropa, wo der Heroinismus selten geworden ist. Lediglich bei offenbarer, starker Süchtigkeit in Verbindung mit auffallend niedrigen Morphinbefunden im Harn ist ein Verdacht auf Heroin begründet. In solchen Fällen kann ebenso wie bei Dilaudid auch die Phosphorwolframsäure-Fällung als differential-analytische Reaktion herangezogen werden. Wie dies praktisch zu geschehen hat, muß einer späteren Arbeit zur Beschreibung vorbehalten bleiben. Außerdem sei hier auf eine von O. Frehden und C.-H. Huang (3) angegebene Unterscheidungsreaktion von Morphin und Heroin hingewiesen, die auf der Anwesenheit der beiden Acetylgruppen im Heroin beruht.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Tabellen I und II die Möglichkeit der Isolierung von Morphin aus einem Alkaloidgemisch durch „Stufenfällung" mittels Molybdänsäure und Vanadinmolybdänsäure.

An drei Beispielen soll nunmehr gezeigt werden, daß sich diese Möglichkeit auch praktisch in schwierigen analytischen Fällen verwirklichen läßt; und zwar wurden drei Alkaloidgemische aus je vier verschiedenen Alkaloiden mit und ohne Morphinzusatz willkürlich zusammengemischt. Diese drei Alkaloidgemische wurden in folgender Zusammensetzung hergestellt:

a) je 0,5 *ccm* 0,1%ige wäßrige Lösung von: Acedicon, Dicodid, Eukodal. und Strychnin;

b) je 0,5 *ccm* 0,1%ige wäßrige Lösung von: Brucin, Cocain, Dionin und Heroin;

c) je 0,5 *ccm* 0,1%ige wäßrige Lösung von: Apomorphin, Cinchonin, Narcophin und Nicotin.

Jedes Gemisch wurde doppelt hergestellt; zu dem einen Teil wurden 0,5 *ccm* 0,1%ige wäßrige Lösung von Morphinhydrochlorid hinzugesetzt. Alle sechs Lösungen wurden dann mit destilliertem Wasser auf je 5 *ccm* aufgefüllt, so daß die Konzentration jedes einzelnen Alkaloids in der Lösung 1.10^{-4} betrug. Sodann wurden die Lösungen mit 0.25 *ccm* 20%iger Salpetersäure und mit 0,25 *ccm* 10%iger Ammoniummolybdat-Lösung versetzt und nach 10 min langem Stehen scharf zentrifugiert. Je 1 *ccm* der überstehenden Lösung wurde darauf mit je 2 *ccm* Wasser verdünnt, nach 24 Stdn. durch ein festgestopftes Wattefilter filtriert (um letzte Spuren nachträglich aufgetretener Trübungen zu beseitigen) und mit 0,25 *ccm* einer gesättigten Ammoniumvanadatlösung versetzt. Die jetzt entstehende Trübung wurde nach 1 Stde. im Trübungsmesser nephelometriert. Das Ergebnis der Ablesung findet sich in Tabelle III (S. 251).

Die positiven Trübungswerte der Lösungen b und c ohne Morphin sind durch den Heroin- bezw. Narcophingehalt (Narcophin enthält 30%

Morphin) erklärt. Trotzdem ist die dem Morphinzusatz entsprechende Differenztrübung bei allen drei Lösungen annähernd die gleiche. Die quantitative Auswertung an Hand der weiter unten beschriebenen Trübungskurve (Abb. 21, S. 253) ergibt einen Morphinwert von etwa 30 γ je 1 *ccm* der nephelometrierten Lösung. Das Volumen dieser Lösung betrug 3,25 *ccm*, die ihrerseits wieder den 5,5ten Teil der Ausgangslösung ausmachte. Somit errechnet sich die Gesamtmenge Morphin zu

$$30 \times 3{,}25 \times 5{,}5 = 531\ \gamma \text{ Morphin},$$

einem Wert, der etwa 6% über der zugesetzten Morphinmenge liegt. Der Fehler liegt also innerhalb der Fehlerbreite der Methode, die in dem Abschnitt „Der Verlauf der Morphintrübungskurve" S. 253 näher bezeichnet wird.

Tabelle III.

	Alkaloidgemisch	Absoluter Trübungsgrad ohne Morphin	mit Morphin	Differenz	
a	Zusammensetzung siehe obenstehender Text	< 0,01	0,15	0,14	0,15
b		0,04	0,19	0,15	
c		0,03	0,18	0,15	

2. Die optimalen Bedingungen für die Erzeugung von Morphin-Trüblösungen mit Vanadinmolybdänsäure.

Es wurde schon berichtet, daß es nicht gelang, eine haltbare Lösung der freien Vanadinmolybdänsäure herzustellen. Zur Bildung der vanadinmolybdänsauren Komplexverbindung des Morphins werden zur salpetersauren Alkaloidlösung Molybdat und Vanadat getrennt zugefügt. Die Frage ist nun die: Welches sind die optimalen Bedingungen für die Erzielung möglichst stark getrübter Morphinlösungen? Diese Frage wurde experimentell ebenfalls systematisch untersucht. Es würde zu weit führen, die vielen einzelnen Versuchsreihen näher zu beschreiben; die zusammenfassende Wiedergabe der Ergebnisse möge genügen.

a) Der Einfluß der Fällungsmittel.

Die Menge der Fällungsmittel muß mindestens der Menge der zu fällenden Stoffe entsprechen. Da man diese Menge nicht kennt, wird man von vornherein einen hinreichenden Überschuß der Fällungsmittel zusetzen. Mit 0,05 *ccm* 10%iger Ammoniummolybdat-Lösung je 1 *ccm* zu fällender Alkaloidlösung wird man in der Praxis stets auskommen. Einen zu hohen Überschuß braucht man bei Anwendung dieser Norm nicht zu befürchten. Selbst die doppelte Molybdatmenge beeinträchtigt noch nicht die Trübungsstärke eben nachweisbarer Morphinmengen. Erst wenn man über diese doppelte Molybdatmenge wesentlich hinausgeht, würden die Trübungen schwächer ausfallen. Wichtig ist, daß die Menge Ammoniumvanadat der Molybdatmenge annähernd äquivalent ist; ein

erheblicher Überschuß an freier Molybdänsäure setzt den Trübungsgrad herab, während ein geringer Vanadinsäureüberschuß nicht stört. 0,2 *ccm* gesättigte Ammoniumvanadatlösung entsprechen annähernd 0,05 *ccm* der 10%igen Molybdatlösung.

b) Der Einfluß der Säure.

Die Reaktion muß schwach sauer sein. Die Säuremenge muß also mindestens der zugesetzten Molybdatmenge äquivalent sein. Der Säureüberschuß darf jedoch nicht mehr als 0,1 m je 1 *ccm* Lösung betragen, wenn der Trübungsgrad der Lösung nicht beeinflußt werden soll. Jenseits dieser Grenze nimmt die Trübungsstärke sehr stark ab, um bei 0,4 mol. Säureüberschuß je 1 *ccm* bereits bei erheblichen Morphinmengen dem Nullwert nahe zu kommen. Statt Salpetersäure kann man auch Salzsäure und Schwefelsäure verwenden. Phosphorsäure kommt nicht in Betracht, da sie selbst zu Komplexbildung neigt. Schwache Säuren kommen ebenfalls nicht in Frage. Am gleichmäßigsten sind die Trübungswerte bei Verwendung von Salpetersäure. 0,05 *ccm* 20%ige Salpetersäure je 1 *ccm* Lösung ist die den unter a) genannten Mengen Molybdat und Vanadat entsprechende Säuremenge.

c) Der Einfluß der Zeit.

Die Trübung der Morphinlösungen durch Vanadinmolybdänsäure ist nicht eine plötzliche Ausfällung, sondern ein allmähliches Ausscheiden des ultra-mikrokrystallinischen Komplexes, das innerhalb des Bereiches, in dem Trübungsmessungen möglich sind, ein Maximum nach ½—1 Stde. erreicht. Nach 2 Stdn. ist bereits eine deutliche Abnahme des Trübungsgrades infolge allmählichen Absetzens festzustellen; die Abnahme beträgt etwa 5%. Aber selbst nach 24stündigem Stehen ist nach kräftigem Aufschütteln des Sedimentes annähernd derselbe Trübungsgrad wie nach der ersten Stunde wiederzuerhalten. Praktisch empfiehlt es sich, die Ablesung des Trübungsgrades stets nach ½—1stündigem Stehen vorzunehmen.

d) Der Einfluß der Temperatur.

Bei Eisschranktemperatur (6°) lagen die Trübungswerte durchschnittlich um 7% höher als bei Zimmertemperatur (20°); bei Brutschranktemperatur (37°) waren die Trübungswerte durchschnittlich um 5% niedriger. Auf den Grad genaue Innehaltung bestimmter Temperaturbedingungen ist demnach bei der nephelometrischen Morphinbestimmung nicht nötig. Es genügt, Temperaturextreme zu vermeiden. Aus Bequemlichkeitsgründen ist das Arbeiten bei Zimmertemperatur zu empfehlen.

3. Der Verlauf der Morphintrübungskurve.

Zur Herstellung der Trübungskurve wurden neun verschiedene wäßrige Morphinlösungen von der Konzentration 2.10^{-6} bis 40.10^{-} mit

den als optimal erkannten Reagensmengen versetzt. Als Meßgefäße wurden schlieren- und luftblasenfreie Reagensgläser von 18 *mm* Weite benutzt. Die Trübungsmessung geschah 1 Stde. nach Reagenszusatz im Trübungsmesser mit keilförmiger Beleuchtung, Vergleichslicht 4 und unter Benutzung des Grünfilters. Es wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet. Insgesamt wurde 8mal die gleiche Trübungskurve mit jedesmal neu hergestellten Lösungen von vier verschiedenen Personen ermittelt. Abb. 21 zeigt eine ausgezogene und zwei gestrichelte Kurven. Die ausgezogene Kurve verbindet die Mittelwerte aus sämtlichen acht Bestimmungen. Die gestrichelten Kurven verbinden die erhaltenen Höchst- und Niedrigstwerte. Auf diese Weise läßt sich die Fehlerbreite des Verfahrens aus der Kurvenabbildung unmittelbar ablesen. Unterhalb der Morphinkonzentration von 10.10^{-6} beträgt die Fehlerbreite über $\pm$ 20%. Von 10.10^{-6} bis 20.10^{-6} nimmt die Fehlerbreite allmählich bis auf $\pm$ 10% ab, um diesen Wert bis zur Konzentration 40.10^{-6} annähernd konstant zu halten. Als geeigneter Bestimmungsbereich ergeben sich somit Morphinkonzentrationen von 10 bis 40.10^{-6}, oder anders ausgedrückt von $10-40\,\gamma$ Morphin in 1 *ccm* der Trüblösung, was bei der Morphinbestimmung im Harn einem Gehalt von 1,00 4,00 *mg* Morphinhydrochlorid je $\frac{1}{4}$ *l* Harn entspricht.

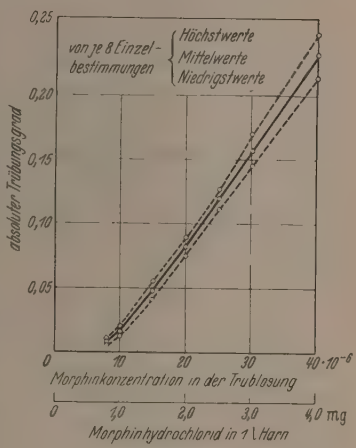


Abb. 21.

4. Die Zusammensetzung der mit Vanadinmolybdänsäure erzeugten Morphinverbindungen.

Um die Zusammensetzung des Trübungskomplexes, der sich unter diesen Bedingungen bildet, zu bestimmen, wurde 0,1 *g* Morphinhydrochlorid in 1 *l* Wasser gelöst und mit den als optimal bezeichneten Reagensmengen in Lösung versetzt. Die Trüblösung wurde einige Tage stehen gelassen, bis annähernd restloses Absetzen eingetreten war. Dann wurde abgegossen und der aufgeschlämmte Rest zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde 3mal hintereinander mit destilliertem Wasser aufgewirbelt und wieder zentrifugiert; dieses Vorgehen wurde mit Alkohol und Äther wiederholt. Das Ergebnis war ein schwachgelbes Pulver mit einem Gehalt von 40,9% MoO_3 und 19,0% $V(OH)_5$. Aus diesem Befund

läßt sich folgende Bruttoformel für die Morphin-Vanadin-Molybdän-Verbindung errechnen:

$$V(OH)_5 . 2\,MoO_3 . C_{17}H_{19}NO_3.$$

Die aus dem analytischen Befund errechneten Prozentzahlen ergeben gute Übereinstimmung mit den aus der Formel abgeleiteten.

	Aus dem analytischen Befund errechnet:	Aus der Formel abgeleitet:
$V(OH)_5$	= 19,0%	19,2%
MoO_3	= 40,9%	40,6%
Morphinrest	= 40,1%	40,2%

Die Ausführung der Molybdän- und Vanadinbestimmung geschah folgendermaßen: Das gewogene, exsiccator-trockene Produkt wurde mit 6 Teilen Natrium-Kalium-Carbonat und 1 Teil Natriumnitrat gemischt und aufgeschlossen. Die wäßrige Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das Molybdän als Sulfid ausgefällt. Die Molybdänbestimmung erfolgte gravimetrisch als MoO_2. Das vanadathaltige Filtrat der Schwefelwasserstoff-Fällung wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd und Kochen von Schwefelwasserstoff befreit und danach mit 0,01 n-Permanganatlösung titriert.

5. Die Morphinbestimmung im Harn.

Es wurde bereits in der ersten Veröffentlichung über die nephelometrische Morphinbestimmung mit Vanadinmolybdänsäure experimentell belegt, daß durch einmalige Ausschüttelung des mit Bicarbonat schwach alkalisierten Urins mit Essigäther ziemlich konstant 65% der vorhandenen Morphinmenge erfaßt werden. Diese Tatsache steht in gewissem Gegensatz zu einer kürzlichen Mitteilung von Ch. E. Morgan (8), der über viel erheblichere Morphinverluste durch Ausschütteln aus alkalisierten Lösungen infolge von Luftoxydation berichtet und, um diese zu vermeiden, den Lösungen Pyrogallol zusetzt. Man wird daher die Frage der Ausschüttelung von Morphin aus Urin unter Berücksichtigung der Anregung Morgans erneut untersuchen müssen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll indessen nicht mehr auf diesen Punkt eingegangen werden, sondern lediglich gezeigt werden, wie die Morphinbestimmung im Essigätherextrakt des Harns nach dem beschriebenen Verfahren vor sich geht.

Da für die nephelometrische Bestimmung 8—40 γ Morphin je 1 *ccm* Lösung vorhanden sein müssen, ist zunächst die Frage zu prüfen, in welcher Urinmenge bei verhältnismäßig niedriger therapeutischer Morphineinverleibung im allgemeinen Morphinmengen von der erwünschten Größenordnung zu erwarten sind.

Nach dem als zuverlässig zu betrachtenden Teil des Schrifttums kann man annehmen, daß im Durchschnitt etwa 10% des einverleibten Morphins im Harn im Verlauf von etwa 24 Stdn. wieder ausgeschieden

werden. Die Ergebnisse meiner eigenen zahlreichen Versuche stimmen damit überein. 0,02 *g* Morphinhydrochlorid ist eine sehr häufig gegebene einmalige therapeutische Dosis. In der Gesamtmenge des Harns des auf die Gabe folgenden Tages (also in etwa 1000—1500 *ccm*) wären durchschnittlich 2,0 *mg* Morphin zu erwarten; das wären etwa 1,3—2,0 γ Morphin in 1 *ccm* Harn oder 1,0—1,7 γ Morphin in der entsprechenden Menge Essigätherextrakt. Um die Morphinmenge bestimmen zu können, müßte man mindestens 10 *ccm* Urin zur Untersuchung ansetzen.

In dem Bestreben, die Ausgangsmenge Urin für die klinische Untersuchung soweit wie irgend möglich herabzusetzen, wurde anfangs auch nur mit dieser Mindestmenge Urin von 10 *ccm* gearbeitet. Praktisch ergab sich jedoch hierbei ein Arbeitsgang mit einigen Unebenheiten, die den exakten Chemiker wenig befriedigen konnten.

Der Arbeitsgang war ursprünglich folgender: Eindampfen des Essigätherextraktes auf dem Wasserbad, Lösung des Rückstandes in 0,5 *ccm* Wasser, Ansäuerung mit 1 Tropfen Salpetersäure, Fällung mit 1 Tropfen der Molybdatlösung und Filtration durch ein Mikro-Wattebausch-Filter. In dem Filtrat wurde durch Vanadatzusatz der Morphin-Trübungskomplex erzeugt. Nun sollte die Trübungsmessung erfolgen; sie war eben in 0,5 *ccm* Flüssigkeitsvolumen eine Unmöglichkeit! Daher wurde die Trübung um das Zehnfache mit Wasser verdünnt und der Trübungsgrad in der verdünnten Trüblösung gemessen. — Grundsätzlich war das zulässig, wenn die Vergleichskurve entsprechend hergestellt war. Es zeigte sich auch als ein für die Verdünnung günstiger Umstand, daß die Löslichkeit des Morphinkomplexes viel niedriger war als die Fällungs-Grenzkonzentration erwarten ließ, so daß eine von 10^{-5} auf 10^{-6} verdünnte Morphintrüblösung noch deutlich getrübt war, während sich in der von vornherein auf 10^{-6} verdünnten Morphinlösung keine Trübung mehr erzeugen ließ. Nachteilig aber waren folgende Umstände:

a) Da die Trübungsmessung erst nach Verdünnung der Trüblösung erfolgte, mußten Spuren von Morphin, die wegen der Unmöglichkeit einer hinreichenden Auswaschung des Wattebauschfilters in diesem zurückgeblieben waren, einen Verlust bedeuten.

b) Bereits das Filtrat des Extraktes von morphinfreien „Normal-Urinen" kann eine geringe, in der Stärke verschiedene „Normaltrübung" aufweisen, die auch bei der Verdünnung auf das Zehnfache des Volumens nicht immer ganz verschwindet. Ferner sind die Trübungswerte von Urinen mit sehr geringem Morphingehalt (10^{-5} bis 10^{-6}, bezogen auf die verdünnte Extraktlösung, also bis zu 10 γ Morphin/10 *ccm* Urin selbst) sehr niedrig. Infolgedessen besteht eine Zone, in der die Trübungswerte nicht eindeutig genug sind. Zwar hat die Untersuchung von über 100 Normal-Urinen nach diesem ursprünglichen Arbeitsgang nur ein einziges Mal einen „normalen Trübungswert" ergeben, der etwa 10 γ Morphin entsprach,

so daß also immerhin Werte über 10 γ als positiv für Morphin angesprochen werden durften; dennoch befriedigte ein so nahes Beieinanderliegen von zweifelhaften und positiv auszulegenden Trübungswerten nicht. Das Bestreben ging deshalb dahin, die Eigentrübung von „Normal-Urinen" gänzlich auszuschalten. Das war nur möglich durch Heraufsetzung der Ausgangsmenge der zu untersuchenden Harnproben und Beseitigung der nachträglichen Verdünnung der Trüblösungen. Gleichzeitig hatte diese Änderung auch zur Folge, daß die unter a) genannten geringen Morphinverluste ebenfalls ausgeschaltet wurden.

Der Arbeitsgang ist demnach jetzt folgender: Eindampfen des Essigätherextraktes von 25 *ccm* Urin auf dem Wasserbad, Lösen des Rückstandes in 2,2 *ccm* Wasser, Ansäuern mit 0,05 *ccm* Salpetersäure, Fällen mit 0,05 *ccm* Molybdatlösung und Filtrieren der Lösung nach etwa 1stündigem Stehen. In dem Filtrat ermittelt man den Trübungsgrad und fügt darauf 0,2 *ccm* der Vanadatlösung hinzu. Nach 1stündigem Stehen wird der Trübungsgrad erneut festgestellt und die Differenz zwischen der ersten und der zweiten Trübungsablesung gebildet. Diese betrug bei 100 normalen Urinen im Maximum 0,0052, ein Trübungswert, der etwa 5 γ Morphin je 1 *ccm* entspricht; der Trübungswert liegt aber meistens wesentlich darunter. Da die Morphinkurve zwischen den Werten für 5 γ und 8 γ Morphin/1 *ccm* sehr stark ansteigt — bis auf 0,0160 — erscheint es ausgeschlossen, daß die Normaltrübung von Harnen je Werte erreichen kann, die auch nur annähernd einem Gehalt von 8 γ Morphin entsprechen. Differenztrübungswerte, entsprechend 8 γ Morphin je 1 *ccm* der Trüblösung (was 8 γ Morphin je 10 *ccm* des untersuchten Urins wiederum entspricht), und Werte darüber sind daher beweisend für eine 1—2 Tage vor der Urinabgabe erfolgte Einverleibung von Morphin oder morphinähnlichen Morphinersatzpräparaten.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit werden die analytischen Grundlagen einer bereits früher beschriebenen nephelometrischen Morphinbestimmung mit Vanadinmolybdänsäure untersucht. Das Ergebnis ist folgendes:

1. Es wurde ein Prinzip der Trennung von Alkaloidgemischen auf fällungsanalytischer Grundlage theoretisch entwickelt und hierfür der Begriff „stufenweise Fällung" oder „Stufenfällung" eingeführt.

2. Durch „stufenweise Fällung" der morphinhaltigen wäßrigen Lösung eines Alkaloidgemisches mit Molybdänsäure und Vanadinmolybdänsäure läßt sich das Morphin aus dem Lösungsgemisch so weit abtrennen, daß der Morphingehalt trübungsanalytisch ermittelt werden kann.

3. Diese Morphinabtrennung ist praktisch sehr weitgehend spezifisch. Von den untersuchten Alkaloiden kann mit Acedicon, Apomorphin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Cocain, Kodein, Dicodid, Dionin, Eukodal, Nicotin

und Strychnin unter keinen Umständen eine Verwechselung eintreten. Lediglich solche Alkaloide, die dem Morphin sehr ähnlich sind, wie Dilaudid und Heroin, verhalten sich auch hinsichtlich der „Stufenfällung" mit Molybdänsäure und Vanadinmolybdänsäure dem Morphin ähnlich.

4. Für die Erzielung optimaler, reproduzierbarer Trüblösungen von Morphin mit Vanadinmolybdänsäure wurden die Ausführungsbedingungen genau festgelegt.

5. Der Anwendungsbereich der nephelometrischen Morphinbestimmung liegt zwischen 8 γ und 40 γ Morphin (Morphinhydrochlorid) je 1 *ccm* Lösung. Die Fehlerbreite beträgt bei 10 γ Morphin etwa $\pm$ 20%, mindert sich dann bis 20 γ Morphin auf $\pm$ 10% und behält diesen Wert bis 40 γ Morphin konstant.

6. Für den entstehenden Trübungskomplex wird als Formel $V(OH)_5 . 2\,MoO_3 . C_{17}H_{19}NO_3$ angegeben.

7. Für die Morphinbestimmung im Urin wird eine abgeänderte Arbeitsweise beschrieben, nach der es gelingt, bei nur 25 *ccm* Urin als Untersuchungsmenge noch 0,8 *mg* Morphinhydrochlorid (= 0,6 *mg* Morphin) je 1 *l* Urin mit Sicherheit nachzuweisen und zu bestimmen. Die Ausführung der Bestimmung ist sehr einfach und bietet unter der Voraussetzung, daß ein Trübungsmesser vorhanden ist, auch keine apparativen Schwierigkeiten. Die Netto-Zeitdauer einer Morphinbestimmung im Harn beträgt etwa 20 Minuten.

Literatur.

1. Deckert, W., Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **180**, 656 (1936).
2. Fleischmann, P., Biochem. Ztschrft. **208**, 368 und 392 (1929); vergl. diese Ztschrft. **78**, 383 (1929).
3. Frehden, O. und Huang, C. H., Pharm. Monatsh. **18**, 1 (1937).
4. Georges, L. und Gascard, A., Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **23**, 513 (1906); vergl. diese Ztschrft. **46**, 479 (1907).
5. Heiduschka, A. und Faul, M., Arch. der Pharm. **255**, 172 (1917); vergl. diese Ztschrft. **58**, 311 (1919).
6. Lautenschläger, L., Arch. der Pharm. **257**, 13 (1919).
7. Mai, C. und Rath, C., Arch. der Pharm. **244**, 300 (1906); vergl. diese Ztschrft. **46**, 479 (1907).
8. Morgan, Ch. E., Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 383 (1937).
9. Panse, F., Monatsschrft. f. Psychiatrie und Neurologie **84**, 151 (1931/32).
10. Ray, P., diese Ztschrft. **79**, 94 (1930) und bei F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 126, 173 (1935).
11. Velculescu, A. J. und Cornea, Jeaneta, diese Ztschrft. **94**, 255 (1933).

Die elektrolytische Bestimmung des Silbers aus Cyankaliumlösung.

Von

D. Tschawdarov.

[Eingegangen am 24. Februar 1938.]

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Methoden der elektrolytischen Bestimmung des Silbers aus Cyankaliumlösung zu verbessern. Nach der Methode von C. Luckow[1]) wird diese Bestimmung in folgender Weise ausgeführt: Man setzt zu der neutralen Silbersalzlösung so lange Kaliumcyanid hinzu, bis der anfangs entstandene Niederschlag aufgelöst ist; alsdann wird noch so viel Kaliumcyanid hinzugefügt, daß die gesamte Menge des Kaliumcyanids 3 *g* beträgt. Hierauf verdünnt man auf 100 bis 120 *ccm* und elektrolysiert mit einer Stromdichte von 0,2—0,5 Amp. und 3,7—4,8 V. Die Abscheidung dauert 5 oder 1½—2 Stdn.

Die schnelle Bestimmung des Silbers beansprucht für 0,5 *g* Metall 2 *g* Kaliumcyanid und 0,5 Amp. Bei 600—800 Umdrehungen/min dauert die Elektrolyse 20—30 min.

Dabei ist die Verwendung von möglichst reinem Kaliumcyanid unbedingt erforderlich, da schon eine geringe Verunreinigung z. B. mit Cyanat eine undichte Abscheidung auf der mattierten Platinschale verursacht.

F. Rüdorff[2]) empfiehlt die folgende Abänderung der Bedingungen: Die Lösung, die keine freie Säure enthält oder mit Alkalilauge neutralisiert ist, wird mit einem geringen Überschuß an Cyankaliumlösung versetzt, auf etwa 100 *ccm* verdünnt usw.

Die Methode Luckows leidet an folgendem Übelstand: Während der Elektrolyse werden an der Anode Produkte von Nebenreaktionen abgeschieden, die im Anfang als gelbbraune Fasern erscheinen. Zuletzt färbt sich die ganze Flüssigkeit dunkelbraun und das abgeschiedene Silber ist graugelblich gefärbt. Unter diesen Bedingungen werden höhere Resultate erhalten, und zwar von der Größenordnung von 0,3—0,5%.

Bei der Methode von Rüdorff wird mit einer verhältnismäßig kleinen Menge Kaliumcyanid gearbeitet. Dank diesem Umstande scheiden sich während der Elektrolyse an der Anode nur sehr kleine Mengen Nebenreaktionsprodukte ab, so daß bei der Beendigung der Elektrolyse die Lösung nur gelb gefärbt und vollkommen klar ist. Die Silberschicht hat eine reinere Farbe. Es wird jedoch unter diesen Bedingungen kein fester

[1]) A. Classen und H. Danneel, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 7. Aufl., S. 142 (1927). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **5**, 5 (1892); ebenso A. Rüdisüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, II, S. 337 (1913).

Silberniederschlag erhalten und auch beim vorsichtigsten Arbeiten gibt die Bestimmung Fehler von der Größenordnung von —0,2 bis —0,4%.

Versuchsteil.

Mehrere Versuche, bei denen nach den oben angegebenen Methoden gearbeitet worden ist, haben nun gezeigt, daß in Gegenwart von Formaldehyd ausgeführte elektrolytische Silberbestimmungen sehr gute Resultate liefern; außerdem verlaufen dabei keine sekundären Vorgänge und die Metallschicht ist weiß und vollständig dicht. Die erforderliche Menge betrug etwa 2 *ccm* einer 35%igen Formaldehydlösung für 120—150 *ccm* Elektrolysenlösung, wenn die Bestimmung langsam und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wurde.

Dagegen zeigte es sich, daß bei der Ausführung von Bestimmungen bei 60—70° unter im übrigen gewöhnlichen Bedingungen die Abscheidung von Anoden-Nebenprodukten verhältnismäßig schwächer ist und viel später beginnt. Dies war vor allem auf die teilweise Verflüchtigung des infolge von Hydrolyse entstandenen Cyanwasserstoffs und auf die dadurch verstärkte alkalische Reaktion der Lösung zurückzuführen.

Aus dieser Tatsache und aus den Untersuchungen von O. Brunck[1]) über die elektroanalytische Trennung des Silbers von Kupfer war zu schließen, daß die Gegenwart von Alkalihydroxyd den glatten Verlauf des Vorgangs aus cyankalischer Lösung begünstigt. Die Versuche bestätigten diese Schlußfolgerung. Es zeigte sich dabei, daß die optimale Menge an Alkalihydroxyd 1 *g* für 120—150 *ccm* der zu elektrolysierenden Lösung beträgt[2]).

Für die folgenden Untersuchungen wurde eine neutrale Silbernitratlösung mit bekanntem Titer[3]) benutzt, deren Konzentration oft kontrolliert wurde. Von dieser Lösung wurde in dem Gefäß, in dem die elektrolytische Bestimmung vorgenommen wurde, ein bestimmtes Volumen abgemessen und nach Hinzufügen von Kaliumcyanid[4]) und anderen Reagenzien mit Wasser auf etwa 120 *ccm* verdünnt. Als Quelle der elektrischen Energie wurde eine Akkumulatorenbatterie von 6 oder 8 Volt benutzt. Die Elektrolyse begann immer mit 0,1 Amp. und die Stromstärke wurde nach 1—2 min allmählich erhöht. Die Deckgläser wurden nach

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 1608 (1901). — [2]) Die günstige Wirkung des Alkalihydroxyds ist so groß, daß ein glatter Verlauf der Elektrolyse auch dann erreicht wird, wenn für die Bestimmung technisches Cyankalium verwendet wird. Dabei wird eine intensiv gefärbte Lösung erhalten, die sich während der Elektrolyse allmählich entfärbt. [3]) Der Titer dieser Lösung wurde durch Fällen des Silbers als Silberchlorid bestimmt; das Filtrieren und Wägen des letzteren erfolgte unter Benutzung Schottscher Filtertiegel. [4]) Bei allen Bestimmungen, bei denen die Reinheit des verwendeten Kaliumcyanids nicht erwähnt ist, wurde ein Präparat „Kahlbaum" pro analysi verwendet.

Ablauf der Hälfte der für die vollkommene Abscheidung erforderlichen Zeit ausgewaschen. Nach Beendigung der elektrolytischen Abscheidung wurde das Auswaschen der Kathode mittels eines Siphonglases mit etwa 2 *l* Wasser vorgenommen, dann wurde die Elektrolyse unterbrochen und die Kathode weiter mit fließendem Wasser, dann mit destilliertem Wasser und schließlich mit Alkohol gewaschen. Das Trocknen erfolgte mittels eines heißen Luftstromes. Nach Abkühlung wurde gewogen.

I. Versuchsreihe. Bei diesen Bestimmungen wurden die Winklersche Netzkathode und die stationäre Anode von A. Hollard[1]) verwendet. Als Gefäß für die Elektrolysenlösung diente ein Jenaer Becherglas von 150 *ccm*.

Die Bestimmungen hatten den Zweck, die Genauigkeit der Methoden von Luckow[2]) und von Rüdorff[2]) zu untersuchen.

Es folgt aus den in Tabelle I (S. 262/63) angegebenen Versuchen:

1. Das am häufigsten verwendete Verfahren für die elektrolytische Bestimmung des Silbers aus cyankalischer Lösung ergibt zu hohe Resultate. Der positive Fehler ist größer, wenn für die Bestimmung eine höhere Stromstärke benutzt wird; unter diesen Bedingungen ist auch das Auftreten der Produkte von Nebenreaktionen bedeutender.

2. Ein Gehalt an Cyanat in dem verwendeten Kaliumcyanid beeinflußt die Resultate nicht.

3. Bei der Rüdorffschen Methode (Versuche 5 und 6 der Tabelle I) verläuft die elektrolytische Abscheidung des Silbers unter sehr geringer Bildung der Produkte von Nebenreaktionen an der Anode, jedoch verursacht der kleine Überschuß an Kaliumcyanid einen undichten Niederschlag; infolgedessen sind die Fehler negativ.

4. In Anwesenheit von Formaldehyd (Versuch 7) verläuft die Elektrolyse glatt, der Niederschlag ist dicht und die Resultate sind sehr gut.

5. Wenn die Elektrolyse aus einer heißen Lösung ausgeführt wird, so verläuft sie viel glatter, die Qualität der abgeschiedenen Metallschicht ist gut und die Fehler sind wesentlich kleiner. Am wahrscheinlichsten ist diese Erscheinung der Erhöhung der Alkalität der Lösung infolge Verflüchtigung von Cyanwasserstoff zuzuschreiben.

6. Wenn zu der Elektrolysenlösung Alkalihydroxyd hinzugefügt wird (Versuche 9—13), so verläuft die Elektrolyse ganz glatt, unabhängig davon, ob die Elektrolyse in der Kälte oder in der Wärme ausgeführt wird, die Qualität der Silberschicht ist sehr gut und das Ergebnis der Bestimmung stimmt genau mit der Gewichtsbestimmung des Silbers als Silberchlorid überein. Wird außerdem die Elektrolyse von Anfang an aus heißer Lösung vorgenommen, so dauert eine Bestimmung ungefähr so lange wie

[1]) A. Classen und H. Danneel, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 7. Aufl., S. 65 (1927). — [2]) a. a. O.

die schnellen Bestimmungen (siehe Versuche 12 und 13). Unter diesen Bedingungen kann auch technisches Kaliumcyanid mit gutem Erfolg verwendet werden.

7. Die Anwesenheit einer bedeutenden Menge von Alkalinitrat beeinflußt weder den Verlauf der Elektrolyse noch die Genauigkeit der Bestimmung. Es folgt daraus, daß bei Benutzung einer stark salpetersauren Silbernitratlösung nach dem Neutralisieren der Säure mit Alkalilauge die Bestimmung des Silbers nach Hinzufügen von 3 *g* Kaliumcyanid und 1 *g* Kalium- oder Natriumhydroxyd erfolgen kann.

II. Versuchsreihe. Bei der Durchführung dieser Bestimmungen verwendeten wir eine mattierte Platinschale als Kathode, die rotierende Wellenanode und das Stativ für schnellelektroanalytische Bestimmungen.

In Tabelle II (S. 264) sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Man ersieht aus dieser Tabelle:

1. Die Bestimmung 1 ist unter den am häufigsten verwendeten Bedingungen ausgeführt. Dank dem Umstand, daß die Lösung erhitzt wird, verläuft die Elektrolyse glatt, der Metallniederschlag ist gut, das Resultat ist jedoch sehr niedrig (—0,60%).

2. Wenn die rasche Abscheidung des Silbers in Gegenwart von 1 *g* Alkalihydroxyd ausgeführt wird, so verläuft die Fällung nicht so rasch und das Ergebnis fällt um etwa 0,1% zu niedrig aus.

3. Die Resultate der Bestimmungen 4, 5 und 6 sind gut. Bei diesen wurde die Fällung bei Gegenwart sowohl von Alkalihydroxyd als auch von Formaldehyd ausgeführt. Das Fällen hat 50—60 min gedauert.

4. Mit den Versuchen 7 und 8 wurde der Einfluß von Alkalinitrat oder Alkalichlorid untersucht. Es zeigt sich, daß diese Salze die Resultate nicht beeinflussen.

5. Die Bestimmung 9 ist ohne Zugabe von Alkalihydroxyd, jedoch bei Gegenwart von 2 *ccm* 35%iger Formaldehydlösung, 3 *g* Kaliumcyanid und bei hoher Temperatur ausgeführt worden. Bei diesen Bedingungen fallen die Resultate zu niedrig aus.

Es wurde ferner gefunden, daß bei der Verwendung einer Platinschale als Kathode das Fällen der letzten Silberspuren entweder gar nicht erfolgt (bei den alten Methoden) oder daß sehr spezielle Bedingungen (siehe 4, 5 und 6 und vergleiche mit 9!) und eine verhältnismäßig lange Dauer der Elektrolyse erforderlich sind.

Auf Grund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit läßt sich das Verfahren der elektrolytischen Bestimmung des Silbers aus cyankalischer Lösung wie folgt beschreiben:

a) Bei Verwendung der Winklerschen Netzkathode: Zur neutralen Lösung des Silbersalzes werden 3 *g* Kaliumcyanid und 1 *g*

Tabelle I.

Nr.	Fällungslösung	Bedingungen der Elektrolyse	elektrolysiert
1	30 *ccm* $AgNO_3$, 3 *g* KCN + Wasser bis 120 *ccm*	bei Zimmertemperatur 0,15 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	12 Stdn.
2	30 *ccm* $AgNO_3$, 3 *g* KCN + Wasser bis 120 *ccm*	bei Zimmertemperatur 0,5 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	3 Stdn.
3	30 *ccm* $AgNO_3$, 3 *g* KCN + 0,3 *g* KCNO + Wasser bis 120 *ccm*	bei Zimmertemperatur 0,15 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	12 Stdn.
4	30 *ccm* $AgNO_3$, 3 g KCN (nicht pro Analyse) + Wasser bis 120 *ccm*	bei Zimmertemperatur 0,15 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	12 Stdn.
5	Nach Rüdorff: 30 *ccm* $AgNO_3$ + minimaler Überschuß KCN + Wasser bis 120 *ccm*	bei Zimmertemperatur 0,2 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	5 Stdn.
6	Nach Rüdorff: Wie bei Versuch 5	bei Zimmertemperatur 0,15 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	14 Stdn.
7	30 *ccm* $AgNO_3$, 3 *g* KCN, 2 *ccm* 35% HCHO + Wasser bis 120 *ccm*	bei Zimmertemperatur 0,5 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	3 Stdn.
8	30 *ccm* $AgNO_3$, 3 *g* KCN + Wasser bis 120 *ccm*	aus anfänglich erhitzter Lösung; 0,15 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	12 Stdn.
9	30 *ccm* $AgNO_3$, 3 *g* KCN + 1 *g* KOH + Wasser bis 120 *ccm*	bei Zimmertemperatur 0,5 Amp. 0,15 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	$2^1/_2$ Stdn. 12 Stdn.
10	Das Kaliumcyanid ist nicht Präparat zur Analyse; sonst wie bei Versuch 9	bei Zimmertemperatur 0,5 Amp. 0,15 Amp. 6—8 Volt-Stromstärke	3 Stdn. 12 Stdn.
11	Das Kaliumcyanid ist technisch — dunkelbraune Stückchen —, sonst wie bei Versuch 9	bei Zimmertemperatur 0,3 Amp. 0,15 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	6 Stdn. 12 Stdn.
12	Wie bei Versuch 9	aus anfänglich erhitzter Lösung; 0,4—0,5 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	1 Stde.
13	60 *ccm* $AgNO_3$, sonst wie bei Versuch 9	aus anfänglich erhitzter Lösung; 0,3 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	$1^1/_2$ Stdn.
14	30 *ccm* $AgNO_3$, 3 *g* KCN, 1 *g* KOH + 6 *g* KNO_3 + Wasser bis 120 *ccm*	aus anfänglich erhitzter Lösung; 0,3 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	1 Stde.

Tabelle I.

Gefunden Ag g	Berechnet Ag g	Differenz %	Bemerkungen über den Verlauf der Elektrolyse; Qualität der Silberschicht
0,1610	0,1604	+ 0,37	Nach 30—40 Min. hat sich eine schwer bewegliche dunkelbraune Masse abgesetzt; die Silberschicht ist gelblich, festhaftend.
0,1615	0,1604	+ 0,68	Die Erscheinungen wie bei Versuch 1; noch intensivere Abscheidung von anod. Nebenprodukten. Die Silberschicht ist gelblich, festhaftend.
0,1610	0,1604	+ 0,37	Dieselben Erscheinungen wie bei Versuch 1 und 2. Die Silberschicht ist gelblich und festhaftend.
0,1611	0,1604	+ 0,44	Wie bei Versuch 1 und 2.
0,1601	0,1604	— 0,18	Sehr schwache Abscheidung von sekundären Produkten an der Anode. Nicht festhaftender Silberniederschlag.
0,1600	0,1604	— 0,24	Wie bei Versuch 5.
0,1604	0,1604	± 0	Die Lösung ist klar und farblos vom Anfang bis zum Ende. Die Silberschicht ist rein weiß und festhaftend.
0,1607	0,1604	+ 0,18	Schwache Abscheidung von Nebenreaktionsprodukten an der Anode. Die Silberschicht ist fast rein weiß und festhaftend.
0,1603 0,1605	0,1604	— 0,06 + 0,06	Die Lösung ist klar und farblos vom Anfang bis zum Ende. Die Silberschicht ist rein weiß und festhaftend.
0,1605 0,1605	0,1604	+ ,006	Wie bei Versuch 9.
0,1605 0,1605	0,1604	+ 0,06	Die Lösung, am Anfang gelb-bräunlich, entfärbt sich mit dem Fortschritt der Elektrolyse. Die Silberschicht ist rein weiß und festhaftend.
0,1604	0,1604	± 0	Wie bei Versuch 9.
0,3208	0,3208	± 0	Wie bei Versuch 9.
0,1603	0,1604	— 0,06	Wie bei Versuch 9.

Tabelle II.

Nr.	Fällungslösung	Bedingungen der Elektrolyse	elektrolysiert	Gefunden Ag *g*	Berechnet Ag *g*	Differenz %	Bemerkungen über den Verlauf der Elektrolyse; Qualität der Silberschicht
1	30 *ccm* $AgNO_3$, 3 *g* KCN + Wasser bis 120 *ccm*	aus anfänglich erhitzter Lösung; 0,3—0,4 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	1 Stde.	0,1594	0,1604	—0,62	Glatter Verlauf der Elektrolyse; sehr gute Silberschicht
2	30 *ccm* $AgNO_3$, 3 *g* KCN, 1 *g* KOH + Wasser bis 120 *ccm*	bei Zimmertemperatur 0,4 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	$1^1/_2$ Stdn.	0,1603	0,1604	—0,06	Glatter Verlauf der Elektrolyse; gute Silberschicht
3	30 *ccm* $AgNO_3$, 6 *g* KCN, 3 *g* KOH + Wasser bis 120 *ccm*	aus anfänglich erhitzter Lösung; 0,3 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	1 Stde.	0,1603	0,1604	—0,06	Wie bei Versuch 1 und 2
4	30 *ccm* $AgNO_3$, 3 *g* KCN, 1 *g* KOH, 1 *ccm* 35 % HCHO + Wasser bis 120 *ccm*	aus anfänglich erhitzter Lösung; 0,3 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	1 ,,	0,1604	0,1604	± 0	Wie bei Versuch 1
5	30 *ccm* $AgNO_3$, 3 *g* KCN, 1 *g* KOH, 2 *ccm* 35 % HCHO + Wasser bis 120 *ccm*	aus anfänglich erhitzter Lösung; 0,3 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	1 ,,	0,1604	0,1604	± 0	Wie bei Versuch 1
6	60 *ccm* $AgNO_3$, 3 *g* KCN, 1 *g* KOH, 2 *ccm* 35 % HCHO + Wasser bis 120 *ccm*	aus anfänglich erhitzter Lösung; 0,3 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	1 ,,	0,3208	0,3208	± 0	Wie bei Versuch 1
7	+ 3—5 *g* KNO_3, sonst wie bei Versuch 5.	aus anfänglich erhitzter Lösung; 0,3 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	1 ,,	0,1604	0,1604	± 0	Wie bei Versuch 1
8	+ 5 *g* NaCl, sonst wie bei Versuch 5	aus anfänglich erhitzter Lösung; 0,3 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	1 ,,	0,1604	0,1604	± 0	Wie bei Versuch 1
9	30 *ccm* $AgNO_3$, 3 *g* KCN, 2 *ccm* 35% HCHO + Wasser bis 120 *ccm* (ohne Hinzufügen von KOH)	aus anfänglich erhitzter Lösung; 0,3 Amp. 6—8 Volt-Stromquelle	1 ,,	0,1599	0,1604	—0,3	Glatter Verlauf der Elektrolyse; sehr guter Silberniederschlag

Kaliumhydroxyd[1]) hinzugefügt; dann wird mit Wasser auf 100—120 *ccm* verdünnt. Man elektrolysiert mit einer Klemmenspannung von 6—8 Volt, und zwar zuerst mit 0,1—0,15 Amp.; nach einigen Minuten kann dann die Stromstärke auf 0,3—0,5 Amp. erhöht werden. Das Fällen von 0,15—0,3 *g* Silber erfordert je nach der angewendeten Stromstärke von 0,1—0,15, 0,3 oder 0,5 Amp. 12, 6 oder 3 Stdn.

Wenn unter denselben Bedingungen die zu elektrolysierende Lösung auf 60—70° erhitzt und nach Unterbrechung des Erhitzens elektrolysiert wird, so scheiden sich 0,3 *g* Silber bei Anwendung von 0,3 Amp. innerhalb von 1½ Stdn. ab.

b) Bei Benutzung einer mattierten Platinschale als Kathode: Zur neutralen Lösung des Silbersalzes werden 3 *g* Kaliumcyanid, 1 *g* Kaliumhydroxyd, 2 *ccm* 35%ige Formaldehydlösung hinzugefügt; dann wird mit Wasser auf 100—120 *ccm* verdünnt. Alsdann wird die Lösung auf 60—80° erhitzt und nach dem Unterbrechen der Erhitzung die Elektrolyse mit einer rotierenden Anode (400—600 Umdrehungen/min) bei 8 Volt und 0,1—0,3 Amp. ausgeführt. Unter diesen Bedingungen werden 0,3 *g* Silber quantitativ in 1 Stde. abgeschieden.

Das Auswaschen der Niederschläge erfolgt in beiden Fällen ohne Unterbrechung des Stromes.

Sofia, Institut für analytische Chemie der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. H. Hölemann.

Literatur. Alwin Mittasch, Katalyse und Determinismus. Ein Beitrag zur Philosophie der Chemie. 203 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1938. Preis brosch. RM. 9.60.

Den vorliegenden Beitrag zur Philosophie der Chemie verdanken wir dem Meister der Katalyse Alwin Mittasch, dessen Verdienste um die Entwicklung und Erforschung der Katalyse ja bekannt sind. Erinnert sei nur an sein mit E. Theis herausgegebenes Buch „Von Davy und Döbereiner bis Deacon, ein halbes Jahrhundert Grenzflächenkatalyse"[2]). Nach einer einleitenden Übersicht wird zunächst die katalytische Kausalität als eine Form der Anstoß- oder Anregungskausalität behandelt. Dann bespricht der Verfasser die Definition der Erscheinungsform der Katalyse, den Reaktions-Chemismus der Katalyse und behandelt ausführlicher die

[1]) 0,5 *g* Kaliumhydroxyd genügen nicht, besonders nicht beim Arbeiten mit 0,5 Amp.; bei 2 *g* Kaliumhydroxyd wird jedoch eine nicht festhaftende Metallschicht erhalten. — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 201 (1932).

Stellung der katalytischen Kausalität zu anderen Kausalitätsformen, um schließlich auf die Rangordnung der Kausalität für die Katalyse hinsichtlich der Stellung der Katalyse einzugehen.

Die Lektüre des Buches bietet überaus reiche Anregung für jeden, der sich für Philosophie und gleichzeitig für chemische Fragen interessiert. Eine sorgfältige Zusammenstellung der Buch- und Zeitschriftenliteratur, sowie ein Namenverzeichnis erleichtern das Studium für jeden, der sich eingehend mit den Problemen beschäftigt, die das Buch behandelt.

Claus Ungewitter, Chemie in Deutschland, Rückblick und Ausblick. 143 Seiten. Verlag von Junker & Dünnhaupt, Berlin 1938. Preis brosch. RM. 2.80.

Auch diese kleine Schrift befaßt sich mit der Geschichte der Chemie, aber doch in ganz anderer Art und Weise wie das eben besprochene Buch. Sie bringt einen Rückblick auf die volkswirtschaftliche Leistung der Chemie und die Erfolge der chemischen Industrie im Aufbau der deutschen Wirtschaft, gibt also dem Leser einen Begriff von der Entwicklung der chemischen Industrie in den letzten 60 Jahren. Das Studium der einzelnen Abschnitte zeigt ferner, wie sehr sich bereits die Problemstellung, die der Vierjahresplan für die chemischen Fabriken gebracht hat, auswirkt.

Besonders interessant ist der Abschnitt „Blick in die Zukunft", der zeigt, welche Fülle von Aufgaben von der Chemie noch zu lösen ist. Namentlich interessiert auch das Kapitel „Zukunftsprobleme der angewandten Biochemie".

E. Pietsch, Sinn und Aufgaben der Geschichte der Chemie. 36 Seiten. Verlag Chemie, Berlin 1937. Preis brosch. RM. 1.20.

Das vorliegende Heftchen bringt eine im vorigen Jahre in der Zeitschrift „Angewandte Chemie" erschienene umfassende kulturgeschichtliche Studie über die Geschichte der Chemie. Die Schrift ist vorzüglich dazu geeignet, das Interesse für diese Fragen zu wecken; sie wendet sich dabei nicht nur an den Chemiker, sondern an die Naturwissenschaftler überhaupt. Das Studium der kleinen Schrift kann daher warm empfohlen werden. R. Fresenius.

Elektrolyse, Polarographie. J. Monche[1]) entnimmt den Elektrolysenstrom aus einem Lichtnetz und benutzt zwei Kohlefadenlampen von 50 Kerzen als Vorschaltwiderstände. Mittels eines Umschalters werden diese Lampen entweder hintereinander oder parallel geschaltet, um die Spannung am eigentlichen Abnahmewiderstand zu regeln. Dieser Widerstand besteht aus einem Metallblech mit einem Klemmenläufer. Der Verfasser bewegt den Elektrolyten mit der Anode, die aus Platin-Iridium-Blech in Form eines Schneckenrührers hergestellt ist.

Wie schon lange bekannt, kann die Elektrolyse dazu herangezogen werden, um aus einer Lösung einen Hauptbestandteil abzutrennen und die geringen Nebenbestandteile besser gewichtsanalytisch bestimmen zu können. In diesem Sinne haben S. J. Rubaschkin und S. M. Gutman[2])

[1]) Quim. e Ind. **13**, 151 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 934 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 722 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1202 (1937).

geprüft, wie sich die Elektrolyse am besten verwenden läßt, um Aluminium in Kohlenstoff und legierten Stählen zu ermitteln. Sie scheiden alle leichter fällbaren Metalle (Eisen usw.) an einer Quecksilberelektrode ab. Die günstigste Stromdichte ist 0,16 A/*qcm*, der günstigste Zusatz an Schwefelsäure 0,3—0,5 *ccm* zu 100 *ccm* Lösung. Man kann die Abscheidung durch Rühren beschleunigen. Anschließend wird das Aluminium als Oxyd oder Phosphat bestimmt. Die Verfasser geben an, daß die Ergebnisse befriedigen und daß die Analysendauer durch diese Arbeitsweise auch bei schwierigen Fällen von 2 -3 Tagen auf 5- 6 Stdn. verkürzt werden kann.

S. L. Yovanovitch[1]) hat nach einer besseren Methode gesucht, um Antimon elektrolytisch abzuscheiden, weil er die bisherigen Verfahren für zu umständlich oder zu ungenau hält. Er benutzt zum Elektrolysieren Lösungen, die mit Schwefelsäure angesäuert sind, obwohl sich der größte Teil des Antimons in dem hydrolytisch entstandenen Niederschlag befindet. Während der Elektrolyse wird der Niederschlag gelöst und auch das darin enthaltene Antimon abgeschieden. Diese Arbeitsweise erklärt, warum die Elektrolyse verhältnismäßig lange dauert. Auch sonst sollen Niederschläge oder Rückstände, die beim Auflösen der Analysenproben bleiben, diese Fällung nicht stören. Damit kein schwammiges Antimon entsteht, begrenzt der Verfasser die Badspannung. Um sein Verfahren zu prüfen, löst er reinstes Antimon (der Firma Kahlbaum) in 12 *ccm* konz. Schwefelsäure und erhitzt das Becherglas so stark, daß sich ein Teil der Säure verflüchtigt und sich am Uhrglas wieder niederschlägt. Nachdem alles gelöst ist, wird abgekühlt, das Uhrglas mit 2 *ccm* konz. Schwefelsäure abgespült und dann langsam wenig Wasser zugesetzt, bis sich das Antimonsulfat nicht mehr löst. Dann verdünnt man auf rund 150 *ccm* und elektrolysiert bei 80—90° mit Doppelnetzelektroden nach A. Fischer. So lange noch Niederschlag vorhanden ist, kann man mit einer Spannung von 2,4 V und einer Stromstärke über 3 A elektrolysieren. Wenn der Niederschlag verschwindet, muß man die Spannung heruntersetzen. Bei einer Einwage von 1 *g* Antimon dauert die Elektrolyse bis dahin rund 20 min. Nach diesem Zeitpunkt hat die Spannung das Bestreben zu steigen. Man darf sie in diesem Stadium auf höchstens 2,2 V kommen lassen, damit kein Wasserstoff entwickelt wird. Man bleibt zweckmäßig zwischen 2,0 und 2,2 V und geht nur gegen das Ende, wenn die Stromstärke auf 0,4 A gesenkt werden muß, noch bis 2,2 V hinauf. Man elektrolysiert unter diesen Bedingungen noch 30 min weiter, um das restliche Antimon abzuscheiden. Der Niederschlag wird 2mal mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Er ist hellgrau und haftet auch beim Auswaschen gut. In der Lösung ist mit Schwefelwasserstoff kein Antimon mehr nachzuweisen. Um 1 *g* zu fällen, muß man den Strom 60—75 min einwirken lassen. Die Belegwerte zeigen meist eine kleine Abweichung nach unten, die im Höchstfall etwa $2^0/_{00}$ und im Durchschnitt etwas über $1^0/_{00}$ der vorhandenen Antimonmenge beträgt.

[1]) Compt. rend. **204**, 686 (1937).

W. L. Miller[1]) hat untersucht, wie weit Silber von Kupfer elektrolytisch getrennt werden kann, um diese Arbeitsweise bei der Analyse von Ag-Cu-Legierungen zu verwenden. Silber läßt sich in heißen salpetersauren Lösungen gut elektrolytisch abtrennen, wenn nicht mehr als 0,2 *g* davon vorhanden sind. Sonst haftet der Niederschlag schlecht. Deshalb zieht der Verfasser vor, eine ammoniakalische Lösung der Nitrate zu elektrolysieren. Mit einer Stromstärke von 0,4 A kann man unter lebhaftem Umrühren in 1 min 26,8 *mg* Silber fällen, bis der größte Teil abgeschieden ist. Dann setzt man Wasserstoffperoxyd zu, um KupferI-salze zu oxydieren und solche Silberteilchen wieder zu lösen, die durch ungenügendes Rühren in unbrauchbarer Form ausgefallen sind. Mit 0,2 A wird zu Ende elektrolysiert. Das Wasserstoffperoxyd wird dabei zerstört. Kupfer kann nicht abgeschieden werden, weil es in der ammoniakalischen Lösung durch KupferII-Ionen sofort wieder oxydiert würde. Man muß gut umrühren, damit sich an der Kathode keine Schutzschicht von KupferI-salzen bildet und an der Anode möglichst alles Kupfer wieder zur zweiwertigen Stufe oxydiert wird. Die ammoniakalischen Lösungen geben feinkörnige Silberniederschläge. Der zurückbleibende Elektrolyt wird mit Salpetersäure wieder angesäuert und gibt dann wegen seines hohen Nitratgehaltes bei der zweiten Elektrolyse gute Werte für Kupfer. Die Anode wird bei beiden Fällungen wenig angegriffen (Verlust für eine Silber- und eine Kupferbestimmung zusammen etwa 0,05 *mg*). Zur Ausführung löst man 1 *g* der Legierung in 10 *ccm* konz. Salpetersäure und 20 *ccm* Wasser, vertreibt die niederen Oxyde des Stickstoffs, macht nach dem Abkühlen deutlich alkalisch, kühlt nochmals und gibt noch 10 *ccm* konz. Ammoniak im Überschuß zu. Der Verfasser elektrolysiert unter gutem Umrühren mit einer Netzkathode von etwa 100 *qcm* Oberfläche und einer Spiralanode aus Platindraht. Man elektrolysiert mit 0,4 A 10 min länger, als man theoretisch zur Fällung des Silbers benötigt, setzt vorsichtig 10 *ccm* Wasserstoffperoxyd (1:3) zu — wenn der Kupfergehalt unter 10% liegt, genügen 4 *ccm* — vermeidet dabei, diesen Flüssigkeitsstrahl gegen die Kathode zu richten, geht mit der Stromstärke auf 0,2 A herunter und spült das Deckglas ab. Nach weiteren 20 min senkt man das Becherglas und spült die Elektroden mit destilliertem Wasser nach. Die Lösung wird angesäuert, und zwar wird sie mit 10 *ccm* überschüssiger konz. Salpetersäure versetzt. Man scheidet das Kupfer mit einer Stromstärke von 2,5 A ab. Die Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen, die man erhält, wenn man Silber als Chlorid fällt. Blei scheidet sich z. T. mit an der Kathode ab. Nickel stört, wenn es in Mengen von mehr als 5% zugegen ist, weil der Silberniederschlag dann schlecht haftet. Phosphor (bis 5%), Zink (bis 35%) und Cadmium stören nicht. Die Auswage an Silber kann sich zwischen 0,25 und 2 *g* bewegen. Auch die Kupferwerte lassen nichts zu wünschen übrig.

B. L. Clarke, L. A. Wooten und C. Luke[2]) haben die „innere Elektrolyse", über die hier mehrmals berichtet worden ist[3]), dazu benutzt,

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 431 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 411 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 127 (1931); **110**, 423 (1937).

Wismut und Kupfer in antimon- und zinnhaltigen Bleilegierungen zu bestimmen. Als Vorteil dieser Arbeitsweise heben die Verfasser hervor, daß das Kathodenpotential von selbst begrenzt wird, daß keine anodischen Depolarisatoren in Chloridlösungen zugesetzt werden müssen, daß Eisen nicht stört, daß schnell und bequem Reihenbestimmungen mit einem billigen Gerät gemacht werden können. Dem stehen als Nachteile gegenüber, daß man nur kleine Metallmengen bestimmen kann, daß bisweilen gewisse experimentelle Schwierigkeiten auftreten und daß die Anoden und Anolyte gut gewählt werden müssen, damit diese Elektroden nicht passiv werden können. Die Verfasser gehen von dem Verfahren von Ella M. Collin[1]) und H. J. S. Sand[2]) aus und ändern deren Arbeitsweise in der Weise ab, daß sie nicht nur für Blei und Blei-Antimon-Legierungen, sondern auch für Blei-Zinn-Legierungen brauchbar wird. Clarke, Wooten und Luke benutzen als Diaphragma eine Zelle aus gebranntem Aluminiumoxyd an Stelle des Pergamentpapiers, das sich in heißer salpetersaurer Lösung nicht bewährt. Kupfer und Wismut werden zusammen niedergeschlagen und gewogen. Dann löst man den Niederschlag auf, ermittelt den Kupfergehalt jodometrisch und berechnet die Wismutmenge aus der Differenz. Silber muß vorher als Jodid abgeschieden werden. Chlor-Ionen eignen sich nicht zur Fällung der kleinen Silbermenge und verursachen einen schlechten Wismutniederschlag. Man kann auch Mischungen elektrolysieren, die Salpetersäure und Flußsäure enthalten und so Blei-Zinn-Legierungen behandeln. Die Verfasser beschreiben genau ihren Apparat, der sehr handlich ist (Zeichnung im Original). Als Kathode dient ein Platinnetz (2,5 *cm* Durchmesser, 4 *cm* lang), als Anoden werden zwei Bleidrähte verwendet, die als dichte Spiralen auf Glasrohre gewunden sind. Diese Elektroden werden durch eine Metallbrücke im Elektrodenhalter (besondere Zeichnung in der Originalarbeit) so miteinander verbunden, daß immer ein guter elektrischer Kontakt gewährleistet ist. Inmitten der Kathode ist ein Rührer angeordnet. Um die Anodenflüssigkeit während einer Elektrolyse erneuern zu können, sind beide Anodenzellen mit einem hochstehenden Behälter verbunden. Von dort aus kann frischer Anolyt nachgefüllt werden, indem man zwei Hähne öffnet. Das Verfahren ist nur dann zuverlässig, wenn die Diaphragmen genügend porös sind. Durch die heiße saure Lösung wird aber das Aluminiumsilicat, das der keramischen Masse als Bindemittel zugesetzt ist, z. T. angegriffen. Die Kieselsäure vermindert die Durchlässigkeit der Wand, erhöht den Widerstand und verlängert die Abscheidungsdauer. Deshalb darf die Elektrolysentemperatur nicht über 75° genommen werden. Es ist zweckmäßig, Weinsäure zuzusetzen. Bei neuen Zellen muß man länger elektrolysieren. Um die Poren zu öffnen, werden sie am besten vorher mit Säuren behandelt; trotzdem kann man in Nitratlösungen erst nach der dritten oder vierten Elektrolyse mit der gewöhnlichen Fällungsdauer rechnen. In Chloridlösungen ist die Erscheinung noch ausgeprägter. Man muß die Temperatur noch höher

[1]) Analyst **55**, 312 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 128 (1931). — [2]) Analyst **55**, 309 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 127 (1931).

nehmen, damit sich kein Bleichlorid auf den Anoden oder in der porösen Wand ausscheidet. Wenn der Niederschlag schlecht aussieht, muß man ihn unter Umständen nochmals auf eine andere Elektrode fällen. Eine Zelle, die von vornherein leichter durchlässig ist, läßt sich leichter offen halten als eine dichtere und verkürzt die Elektrolysendauer. Dafür werden aber die Niederschläge besser, wenn man das dichtere Diaphragma wählt. Um die Zellen vorzubereiten bezw. auf ihre weitere Brauchbarkeit zu prüfen, soll man 400 *ccm* heiße konz. Salzsäure durch die Zelle saugen, dann 400 *ccm* einer Mischung, die 40 *ccm* konz. Salpetersäure und 20 *g* Weinsäure in 360 *ccm* Wasser enthält, dann wieder die Salzsäure und hierauf warmes Wasser durchsaugen, bis in der ablaufenden Flüssigkeit keine Chloride mehr nachzuweisen sind. Zum Schluß bereitet man sich eine Lösung, die 8 *ccm* Salpetersäure, 1 *g* Weinsäure und 10 *mg* Kupfer (als Nitrat) enthält und frei von Oxyden des Stickstoffs ist. Man elektrolysiert bei 65—75° und einem Volumen von 250 *ccm* und nimmt 3%ige Salpetersäure als Anodenflüssigkeit. Man vergleicht die Auswage mit der angewendeten Kupfermenge. Wenn diese Probe befriedigend ausfällt, braucht man die Anodenzellen nur mit destilliertem Wasser zu behandeln, damit sich in den gebrauchten Diaphragmen keine Salze ausscheiden. Bevor man die Elektrolyse durchführen kann, löst man die Proben in Salpetersäure und Weinsäure oder in Salpetersäure und Flußsäure. Antimon und Arsen oxydiert man mit Permanganat bis zur fünfwertigen Stufe und fällt das Silber als Jodid. Calcium, Cadmium und Zink stören nicht, ebensowenig Eisen in den Mengen, wie es gewöhnlich in Blei oder Bleilegierungen vorhanden ist. Arsen, Antimon, Zinn (bei Gegenwart von Flußsäure) sind unschädlich, wenn sie in der höchsten Wertigkeitsstufe vorliegen. Selen stört und von Tellur dürfen nur sehr geringe Mengen in der sechswertigen Stufe anwesend sein. Die größte Wismutmenge, die noch abgeschieden werden kann, hängt vom Kupfergehalt der Proben ab. Reine Wismutniederschläge sind grobkrystallin und haften schlecht. Außerdem schließen sie gerne Salze aus der Lösung ein. Wenn gleich viel Kupfer oder mehr mitgefällt wird, kann man bis zu 10 *mg* Wismut niederschlagen. Falls der Kupfergehalt niedriger ist, erhöhen die Einschlüsse (Antimon, Arsen, Eisen usw.) nicht nur das Gewicht des Niederschlages, sondern stören auch bei der jodometrischen Bestimmung des Kupfergehaltes. Dann muß man den Niederschlag wieder in dem Salpetersäure-Weinsäure-Gemisch auflösen und die Lösung so elektrolysieren, wie es oben für die Probeelektrolyse angegeben ist. Statt dessen kann man auch von vornherein eine genau bekannte Kupfermenge zufügen, damit mehr Kupfer als Wismut zugegen ist, und kommt mit einer Elektrolyse schneller zum Ziel. Zum Lösen von Legierungen, die beträchtliche Mengen Zinn enthalten, soll man so wenig Flußsäure wie möglich zusetzen. Zinn kann allerdings nur schwer nachträglich mit Flußsäure aufgelöst werden, wenn es einmal ausgefallen ist. Bei diesem Verfahren kann leicht Zinn in der zweiwertigen Form bleiben. Um es zu oxydieren (besonders bei Legierungen mit niedrigem Bleigehalt), setzen die Verfasser Natriumnitrit zu. Sie geben genaue Arbeitsvorschriften für die Einstellung der Thiosulfat-

lösung (unter Zusatz von Natriumrhodanid!) und für die Analyse der verschiedenen Bleilegierungen. Legierungen mit höchstens 1% Antimon, 0,05% Silber und 0,005—0,1% Wismut (10 *g*) werden mit 80 *ccm* 20%iger Salpetersäure und 1 *g* Weinsäure gelöst und elektrolysiert mit einem Anolyten, der in 1 *l* 3%iger Salpetersäure 50 *g* reines Bleinitrat enthält. Bleilegierungen mit 50% Zinn und höchstens 0,05% Silber, sowie 0,005 bis 0,1% Wismut werden in einer Mischung von 20 *ccm* Salpetersäure, 15 *ccm* 48%iger Flußsäure und 100 *ccm* Wasser gelöst. Wegen der Einzelheiten muß auf diese Vorschriften verwiesen werden. Lösungen, die außer Blei Antimon, Arsen, Eisen, Zinn und Cadmium enthalten, geben für die Summen Cu + Bi befriedigende Werte. Auch die Gegenwart von Silber in den angegebenen Grenzen hat auf die Ergebnisse keinen Einfluß. Bei Gegenwart von Zinn (Flußsäureverfahren) werden die Werte etwas ungenauer. Trotzdem ist die Übereinstimmung mit den Sollwerten noch auf 0,01% gesichert.

Aus einer allgemeinen Beschreibung, die A. Winkel und G. Proske[1]) von der Polarographie geben, sei nur kurz hingewiesen auf die Rolle, die die Tropfgeschwindigkeit spielt. Weil die Größe des Diffusionsstromes und damit die Höhe der Stufen im Polarogramm der Kathodenoberfläche proportional ist, muß man das Quecksilber genügend langsam (1 Tropfen in 3—4 Sekunden) ausfließen lassen. Zu langsames und zu schnelles Tropfen bewirkt, daß man die Stufenhöhe nicht genau ausmessen kann. Die Lösungen sollen bei gleichbleibender Temperatur (innerhalb 0,5°) elektrolysiert und, wenn es sich um die Reduktion von neutralen Molekülen handelt, auf den gleichen p_H-Wert gebracht werden. Von den häufigeren Elementen sind Silber, Quecksilber, Tantal, Zirkon, Thorium und Magnesium polarographisch nicht bestimmbar. Ebenso sind dem Verfahren Grenzen gezogen, wenn die einzelnen Stufen dichter als 150 bis 200 mV beieinander liegen und es nicht gelingt, den Abstand der Stufen durch geeignete Komplexbildner zu vergrößern. Das ist bei manchen Schwermetallen, z. B. bei Zinn und Arsen, und vor allem bei den Alkalimetallen der Fall. Die Verfasser weisen nochmals auf den Vorteil hin, daß die Lösungen bei der Aufnahme des Polarogramms praktisch nicht verändert werden. Man kann deshalb Vorgänge, die sich in einer Lösung abspielen (etwa das Altern eines Niederschlags, Reaktionen, deren Kinetik untersucht wird usw.) viel leichter verfolgen als mit den meisten anderen Verfahren. H. Hölemann.

Konduktometrische Verfahren für die Bestimmung kleiner Mengen. H. Immig und G. Jander[2]) haben neuerdings festgestellt, daß sich sehr kleine Mengen von Blei, Cadmium, Kupfer, Silber und Wismut als Sulfide ausfällen und so konduktometrisch bestimmen lassen. Wismut läßt sich bis herab zu 10 γ, die anderen Metalle bis zu 1 γ titrieren. Natriumsulfid eignet sich nicht als Fällungsreagens; Schwefelwasserstoffwasser ist günstiger. Entsprechend der Umsetzung

$$2\,AgNO_3 + H_2S \longrightarrow Ag_2S + 2\,HNO_3$$

[1]) Angew. Chem. **50**, 18 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **43**, 207 (1937).

wird erst Mineralsäure frei und die Leitfähigkeit stark gesteigert. Nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes wird die Leitfähigkeit durch den überschüssigen Schwefelwasserstoff kaum noch beeinflußt. Weil die Sulfide sehr schwer löslich sind, bestimmt die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs, die bereits bei Gehalten unter 10^{-3} bis 10^{-4} Mol im Liter stark bemerkbar wird, die untere Grenze für die bestimmbare Menge. Bei verdünnten Wismutlösungen, die praktisch nur Verbindungen des Bismutyl-Ions $BiO^{\cdot}$ enthalten, wird je Mol Schwefelwasserstoff nur $^1/_3$ der Säuremenge frei wie in den anderen Schwermetallösungen. Damit steigt die Leitfähigkeit vor dem Äquivalenzpunkt in Wismutlösungen nicht so stark an wie in den Lösungen der anderen Metalle und zeigt auch im Endpunkt keinen so scharfen Knick (in sehr verdünnten Lösungen). Deshalb liegt die kleinste bestimmbare Wismutmenge höher. Arsen, Gold und Zink lassen sich nach den bisherigen Erfahrungen nicht auf diesem Wege ermitteln. Wenn die Lösungen mehr als 10 γ Metall enthalten, kann die Jandersche Anordnung mit Wechselstromgalvanometer benutzt werden, bei niedrigeren Gehalten die Synchron-Gleichrichter-Apparatur mit einem empfindlicheren Galvanometer (innerer Widerstand 100 Ω, maximale Empfindlichkeit 10^{-6} A/1^0). Liegt der Widerstand in den gefüllten Leitfähigkeitsgefäßen oberhalb 2000—3000 Ω, dann benutzt man zweckmäßig blanke Platinelektroden; sonst müssen die Elektroden gut platiniert werden. Sehr kleine Metallmengen (unter 20 γ) lassen sich nur in besonderen Leitfähigkeitsgefäßen mit ringförmigen Elektroden titrieren. Bei Gehalten über 50 γ genügt luftfreies destilliertes Wasser für alle Arbeitsvorgänge, bei kleineren Gehalten muß das verwendete Wasser sorgfältig gereinigt und zweimal destilliert werden. In diesem Falle stört schon die Kohlensäure, die möglichst ausgeschlossen werden muß. Man muß deshalb Stickstoff in das Leitfähigkeitsgefäß einleiten. Die Schwefelwasserstofflösung wird in einer Woulfeschen Flasche aufbewahrt, die eine Bürette von 50 *ccm* (für die jodometrische Einstellung) und eine Bürette von 5 *ccm* (für die konduktometrische Titration) trägt. Sie steht unter Stickstoffüberdruck und darf auch bei der Titration nicht mit der Luft in Berührung kommen. Deshalb taucht die Auslaufcapillare in die zu titrierende Lösung ein. Die Lösung in der Vorratsflasche muß vor der Einwirkung des Lichtes geschützt werden. Reiner Schwefelwasserstoff wird erhalten, indem das aus Schwefeleisen im Kippschen Apparat entwickelte unreine Gas in eine Aufschlämmung von Magnesiumoxyd in Wasser geleitet und das gebildete Magnesiumhydrosulfid bei ungefähr 70^0 zersetzt wird. Das reine Gas wird in Leitfähigkeitswasser aufgefangen, die Lösung passend verdünnt und jodometrisch eingestellt. Silber läßt sich bis herab zu 20 γ gut titrieren, weil sich die Galvanometerausschläge sofort auf den endgültigen Wert einstellen. Enthalten die Lösungen weniger als 20 γ, so muß man erst 5—10 min Stickstoff durchleiten, ehe sich die Leitfähigkeit rasch einstellt. Dann kann man aber hintereinander titrieren. Die Fehler betragen oberhalb 20 γ 0,5—1%, bei 5 γ etwa 3%, bei 1 γ 5—10% (selbst wenn man eine 0,00005 n-Schwefelwasserstofflösung benutzt). Die Titration der übrigen erwähnten Metalle erfolgt ähnlich und ist auch mit Fehlern von der gleichen Größenordnung behaftet.

In einer weiteren Arbeit haben G. Jander und H. Immig[1]) diese Arbeitsweise auf die Bestimmung von äußerst kleinen Mengen Chlor-Ionen übertragen. Während die gewöhnliche Titration oder die potentiometrische Bestimmung mit Silbernitrat sehr schwierig und ungenau wird, stellt sich die Leitfähigkeit sofort nach dem Reagenszusatz ein. Infolgedessen ist die konduktometrische Titration schneller durchzuführen und gibt noch bei kleineren Gehalten an Chlor-Ionen brauchbare Resultate. Im Verlauf einer Titration fällt die Leitfähigkeit zunächst etwas — die Nitrat-Ionen haben eine geringere Beweglichkeit als die ausgefällten Chlor-Ionen — und steigt nach dem Äquivalenzpunkt rasch an, wenn mehr und mehr überschüssiges Silbernitrat zugesetzt wird. Die bestimmbare Menge ist begrenzt durch das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers. Nach den allgemeinen Erfahrungen bei der Konduktometrie muß die Ionenart, die bestimmt werden soll, mindestens die zehnfache Konzentration haben wie die Konzentration der entstehenden schwerlöslichen Verbindung im Äquivalenzpunkt beträgt. Aus dieser Bedingung kann man ableiten, daß man in wäßrigen Lösungen noch etwa 10 γ Chlor-Ionen ermitteln kann. Weil die Silberhalogenide in Methylalkohol und erst recht in Äthylalkohol bedeutend schwerer löslich sind, kann man in äthylalkoholischer Lösung noch 1 γ bestimmen. Bei Mengen über 0,1 *mg* kann man ein gewöhnliches Leitfähigkeitsgefäß (bei mehr als 1 *mg* Cl mit gut platinierten Elektroden!) und destilliertes Wasser benutzen. Meist liegt der Fehler in diesem Bereich der Konzentrationen unter 0,5%. Mengen zwischen 0,1 und 0,01 *mg* lassen sich titrieren, indem man doppelt destilliertes Wasser verwendet, das Volumen auf 3–4 *ccm* begrenzt und eine Mikrobürette benutzt. Der Fehler erreicht bei 13 γ etwa 2,7% und wird unterhalb 10 γ zu groß. Noch geringere Mengen müssen in alkoholischer Lösung bestimmt werden. Der benötigte Äthylalkohol wird mit Silbernitrat und Kaliumhydroxyd geschüttelt, um ihn von Aldehyd zu befreien, und dann im Stickstoffstrom abdestilliert. Auch bei diesen Titrationen müssen der Luftsauerstoff und die Kohlensäure ferngehalten werden, indem man einen lebhaften Stickstoffstrom durch die Lösung im Leitfähigkeitsgefäß leitet. Die Lösung muß mindestens 90% Alkohol enthalten. Mengen von 1 γ ergeben Fehler von ungefähr 10%; diese Fehler führen die Verfasser auf eine Verunreinigung des Alkohols zurück, die sich nicht entfernen läßt.

Im Anschluß an die eben besprochenen Arbeiten sei hingewiesen auf eine weitere Veröffentlichung von G. Jander und H. Immig[2]), die die umgekehrte Reaktion dazu benutzt haben, um wenig Silber mit Natriumchlorid neben viel Blei zu bestimmen. Wenn man die Vorsichtsmaßregeln beachtet, die von G. Jander und A. Ebert[3]) für den Fall einer gut leitenden Lösung angegeben worden sind (geringe Menge des zu bestimmenden Stoffes neben viel indifferentem Fremdelektrolyten) und die Temperatur einigermaßen gleich hält, kann man etwa 1 *mg* Silber neben 1–500 *mg* Blei titrieren. Bei einer Bleimenge bis 52 *mg* arbeiten die

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **43**, 211 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **43**, 214 (1937). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **41**, 790 (1935); vergl. diese Ztschrft. **106**, 259 (1936).

Verfasser mit einer 0,0935 n-Natriumchloridlösung und einem Fehler von höchstens 1%, bei Bleigehalten zwischen 260 und 520 *mg* mit einer 0,5 n-Lösung und einem Fehler von etwa 2%. Man muß das Volumen so groß nehmen, daß sicher kein Bleichlorid mit ausfällt. Bei steigenden Bleimengen läßt sich der Knickpunkt in den Leitfähigkeitskurven schwieriger feststellen. H. Hölemann.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. R. Klockmann. H. Hölemann.

Literatur. Heinrich Biltz und Wilhelm Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, 2. Aufl., 411 Seiten. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1937. Preis geb. RM. 19.—.

Die erste Auflage dieses vortrefflichen Buches ist nach ihrem Erscheinen an dieser Stelle[1]) eingehend gewürdigt worden. Die neue Auflage unterscheidet sich in ihrem Wesen nicht von der ersten, ist aber, wie zahlreiche Stichproben ergeben haben, sehr sorgfältig durchgesehen und ergänzt worden. Das Buch ist zunächst für die Studierenden bestimmt, die sich mit der quantitativen Analyse beschäftigen, darüber hinaus aber wird es für jeden Chemiker, der analytisch zu arbeiten hat, von dem größten Wert sein. Auch der erfahrene Analytiker wird gern in dem Buch lesen und sich über einzelne Fragen orientieren. Er wird das Buch häufig zu Rat ziehen, wenn es sich darum handelt, eine bestimmte Methode auszuwählen oder zu beurteilen.

A. Kurtenacker, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. Die chemische Analyse. 38. Band. 216 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1938. Preis geh. RM. 18.—, geb. RM. 19.60.

In der Sammlung „Die chemische Analyse", die W. Böttger herausgibt, ist das vorliegende Buch als 38. Band erschienen. Die analytische Chemie der Säuren des Schwefels ist bekanntlich umfangreich und wenig übersichtlich. Es ist deshalb besonders dankenswert, daß der Verfasser, der auf dem behandelten Gebiet zu Hause ist, sich der Aufgabe unterzogen hat, die vorliegende Monographie zu schreiben. Die Einteilung des Buches ist so gewählt, daß zunächst die Schwefelsäure und ihre Salze behandelt werden, dann folgen die schweflige Säure, die Sulfite, das Schwefeldioxyd, die Thioschwefelsäure und die Polythionsäuren. Weitere Abschnitte befassen sich mit der Dithionsäure, dem Oxydationsprodukt der schwefligen Säure, und mit der unterschwefligen Säure, dem entsprechenden Reduktionsprodukt. Zum Abschluß werden die Oxydationsprodukte der Schwefelsäure, die Per- und Sulfomonopersäure, abgehandelt. Das vorliegende Buch stellt eine wesentliche Bereicherung der analytischen Literatur dar. R. Fresenius.

Gallium. Zur Trennung des Galliums von Beryllium, Titan, Zirkon und Thorium extrahiert S. Ato[2]) die salzsaure Analysen-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **82**, 87 (1930). — [2]) Scientific papers of the Inst. of physical and chemical research **29**, 71 (1936).

lösung mit Äther, der allein das Galliumchlorid leicht und quantitativ aufnimmt, während die Begleitelemente höchstens spurenweise in den Auszug übergehen. Diese Spuren lassen sich wieder der Ätherlösung mühelos dadurch entziehen, daß jetzt umgekehrt mit wenig Salzsäure ausgeschüttelt wird. Die Bestimmung des so abgetrennten Galliums erfolgt, wie in früheren Mitteilungen[1]) beschrieben worden ist, durch Fällen als camphersaures Gallium, Verglühen und Auswägen als Ga_2O_3. *Arbeitsvorschrift:* Die in 25 *ccm* Salzsäure (D 1,0925) gelöste Analysenprobe wird 3mal mit je 25 *ccm* Äther ausgeschüttelt; die vereinigten Äthermengen werden ihrerseits 3mal mit je 5 *ccm* Salzsäure (D 1,0925) durchgeschüttelt und enthalten nunmehr nur noch das Gallium allein. Der Äther wird abgedampft, der Rückstand mehrmals mit Salpetersäure abgeraucht, um die Chloride in Nitrate überzuführen, und in der erforderlichen Menge Wasser gelöst (Hauptlösung). Die vorher zum Waschen verwendeten 5 *ccm*-Mengen Salzsäure werden ebenfalls vereinigt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand, der noch Spuren von mitextrahiertem Gallium enthalten kann, wird in 50 *ccm* Wasser gelöst, mit 5 *ccm* 2 n-Ammoniumacetat- und 5 *ccm* 6 n-Ammoniaklösung gekocht, wobei Beryllium, Titan, Zirkon und Thorium ausfallen, so daß sie durch Abfiltrieren entfernt werden können. Das Filtrat wird mit der Hauptlösung vereinigt, die Flüssigkeit auf 100 *ccm* verdünnt, mit 6 n-Essigsäure bis gerade zur sauren Reaktion und dann mit weiteren 10 *ccm* der gleichen Essigsäure und 2 *g* camphersaurem Natrium versetzt. Nach 10 min langem Erhitzen im siedenden Wasserbad wird der Niederschlag von camphersaurem Gallium abfiltriert, mit einer gesättigten Lösung von camphersaurem Natrium ausgewaschen, geglüht und als Ga_2O_3 gewogen.
R. Klockmann.

Stickstoff, Nitrite und Nitrate. K. M. Popow und J. A. Alferowa[2]) haben zwei Möglichkeiten miteinander verglichen, wie man den Nitritstickstoff in metallischem Magnesium bestimmen kann. Beim ersten Verfahren löst man das Magnesium in Salzsäure oder Schwefelsäure, macht mit Natronlauge alkalisch und destilliert das Ammoniak in der üblichen Weise ab. Beim zweiten Verfahren wird die gebildete Ammoniakmenge mit Neßlerreagens colorimetrisch ermittelt. Das erste Verfahren läßt sich bei geringen Stickstoffgehalten nur dann durchführen, wenn man eine genau bekannte Menge Stickstoff als Ammoniumchlorid zufügt und die Summe bestimmt. Dann sind die Ergebnisse bei beiden Verfahren gleich.

G. V. N. L. Murty und G. Gopalarao[3]) haben die colorimetrische Bestimmung von kleinen Nitratmengen mit Phenolsulfonsäure zu verbessern versucht. Sie lehnen dieses Reagens ab und ersetzen es durch α-Naphtholsulfonsäure. Diese Substanz gibt ebenfalls mit Nitraten eine

[1]) Scientific papers of the Inst. of physical and chemical research **12**, 225 (1930); **15**, 289 (1931); **24**, 270 (1934); vergl. diese Ztschrft. **86**, 93 (1931); **93**, 110, 115, 125 (1933); **109**, 39, 43 (1937). [2]) Kali (russ.) **5**, 43 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 939 (1937.) [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **231**, 298 (1937).

Verbindung, die sich mit Alkali stark gelb färbt. Die Färbung ist einige Tage haltbar. Man stellt dieses Reagens her, indem man 200 *ccm* konz. Schwefelsäure $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, 20 *g* α-Naphthol (Kahlbaum) zugibt und weiter $1-1^1/_2$ Stde. erhitzt und rührt. Diese Lösung hält sich 2 -3 Monate, ohne zu erstarren. Um die Bestimmung durchzuführen, dampft man die zu untersuchende Probe auf dem Wasserbad trocken und läßt abkühlen. Dann gibt man 2 *ccm* der beschriebenen Reagenslösung zu und mischt gut, indem man die Schale langsam dreht. Man wartet 15 min, bis man verdünnt, mit rund 8 *ccm* 10 n-Kali- oder Natronlauge neutralisiert und auf 250 *ccm* auffüllt. Man vergleicht mit ebenso behandelten Normalproben im Dubosq-Colorimeter. Während bei der Bestimmung mit Phenolsulfonsäure die Ergebnisse durch die Art und die Konzentration der verwendeten Alkalilösungen stark beeinflußt werden, kann man bei der Naphtholsulfosäure 7—16 n-Kali- oder Natronlauge nehmen und erhält gleich intensive Färbungen, mag die Lösung schwach alkalisch sein oder einen größeren Alkaliüberschuß enthalten. Ammoniak und Natriumcarbonat müssen in größerem Überschuß zugegen sein und sind deshalb weniger zu empfehlen. Während mit Phenolsulfonsäure immer zu wenig Nitratstickstoff gefunden wird, wenn Chlor-Ionen anwesend sind, fallen die Ergebnisse bei α-Naphtholsulfonsäure zu hoch aus. Frisches Reagens gibt größere Abweichungen als eine ältere Reagenslösung. In diesem Fall sind die Fehler bei kleinen Chloridmengen sehr klein. Von den anderen Stoffen, die bei der Wasseranalyse gewöhnlich zu berücksichtigen sind, stören Carbonate und Nitrite (zu hohe Stickstoffwerte), dagegen Magnesium, Ammonium und Phosphate nicht. Das neue Verfahren erlaubt, 0,05—1,0 *mg* Stickstoff gut zu bestimmen. Bei höheren Gehalten als 1,5 *mg* werden die Werte unzuverlässig. Man kann also größere Mengen Nitratstickstoff ermitteln als mit Phenolsulfonsäure.

C. R. H. Iyer und R. Rajagopalan haben sich weiter mit dem „rauchlosen Aufschluß" von stickstoffhaltigen Substanzen beschäftigt. Man schließt dabei mit Chromschwefelsäure und Quecksilberverbindungen auf, reduziert dann mit Zink, macht alkalisch und destilliert das Ammoniak ab. Früher haben die Verfasser[1]) gefunden, daß bei diesem Verfahren ein Teil des Stickstoffs nicht bis zu Ammoniak reduziert wird und daß die Resultate deshalb zu niedrig ausfallen. Offenbar stört das Quecksilber die Reduktion mit Zink. Deshalb behandeln die Verfasser[2]) neuerdings ihre Lösungen, die Quecksilberverbindungen enthalten, mit Natriumsulfit, bis ein schwarzer Niederschlag entsteht. Schwefelwasserstoff darf in der Lösung nicht auftreten, weil auch dadurch die Reduktion gestört wird. Es ist günstig, wenn in der Lösung EisenII-sulfat zugegen ist.

Th. Arnd und H. Segeberg[3]) haben für die Reduktion von Nitraten Kupfer-Zink-Staub vorgeschlagen. Sie haben neuerdings[4]) geprüft, wie

[1]) C. R. H. Iyer, R. Rajagopalan und V. Subrahmanyan, Proc. Indian Acad. Sci. B, **3**, 35 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4770 (1936). — [2]) Proc. Indian Acad. Sci. B, **4**, 122 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1984 (1937). — [3]) Angew. Chem. **49**, 166 (1936). — [4]) Angew. Chem. **50**, 105 (1937).

Elektrolyte diese Reduktion beeinflussen und ob eine Kupfer-Magnesium-Legierung nicht noch günstiger wirkt. Mit dieser Legierung erfolgt die Reduktion tatsächlich leichter. Das äußert sich darin, daß man weniger Elektrolyt zuzusetzen braucht als bei der Kupfer-Zink-Legierung. Man kann in jeder Alkali- oder Erdalkalichloridlösung mit Kupfer-Magnesium-Staub reduzieren und erhält gute Werte. Eine Magnesiumchloridlösung, die mit Magnesiumoxyd gesättigt ist, schäumt stark. Diesen Übelstand kann man vermeiden, indem man an Stelle von Magnesiumchlorid Natriumchlorid verwendet. Die Werte stimmen dann völlig mit den nach der üblichen Arbeitsweise erhaltenen überein. Mit Kupfer-Zink-Legierung bekommt man bessere Ergebnisse, wenn man ohne Zusatz von Magnesiumoxyd arbeitet (bei Gegenwart von Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Bariumchlorid, Natriumchlorid oder Kaliumchlorid). Man braucht für Lösungen, die $MgCl_2$, $CaCl_2$, NaCl, KCl oder $BaCl_2$ enthalten, in dieser Reihenfolge steigende Mindestmengen des Reduktionsmittels. In dieser Reihenfolge entwickelt auch Zink in den Elektrolytlösungen immer langsamer Wasserstoff, wenn man einen vorhergehenden durch den folgenden Elektrolyten ersetzt. Weil mit Magnesiumoxyd weniger Stickstoff gefunden wird als ohne Zusatz von Magnesiumoxyd, nehmen die Verfasser an, daß nicht der ganze Nitratstickstoff reduziert wird. Man kann nämlich in dem Rückstand keinen Ammoniumstickstoff mehr nachweisen. Calciumchlorid und Magnesiumchlorid dürfen nur in einer bestimmten Höchstmenge vorhanden sein, wenn ohne Zusatz von Magnesiumoxyd ein brauchbarer Wert herauskommen soll. Wahrscheinlich stört die Fähigkeit dieser Salze, Ammoniak anzulagern. Verkleinert man die Nitratmenge (von 0,5 *g* Natriumnitrat auf 0,25 *g*), dann muß man bei einem größeren Gehalt der Lösung an Calciumchlorid unbedingt Magnesiumoxyd zusetzen, um allen reduzierten Stickstoff auszutreiben. Die Grenzen liegen wegen der geringeren Stickstoffmenge bei kleineren Calciumgehalten. Nach ihren Erfahrungen schlagen die Verfasser vor, den Ammoniakstickstoff unter Zusatz von Magnesiumoxyd abzudestillieren und den Gesamtstickstoff (Ammoniak + Nitrat) in einem neuen Ansatz ohne Magnesiumoxyd zu bestimmen. Die Menge an Nitrat kann etwa 0,25 *g* Natriumnitrat entsprechen, wenn man mit 0,2 n-Lauge titriert. Größere Einwagen bringen Unsicherheiten bei der Reduktion und Destillation mit sich, bei kleineren Einwagen fallen die Ablesefehler zu sehr ins Gewicht. Der Gehalt an in anderer Weise gebundenem Stickstoff ist für die Bemessung der Einwage gleichgültig. Die Verfasser haben noch versucht, das Nitrat mit nascierendem Wasserstoff zu reduzieren und anschließend das Ammoniak überzutreiben. Diese Versuche sind aber fehlgeschlagen. Mit Magnesium bildet sich nur sehr wenig Ammoniak. Mit Zink kann man unter geeigneten Bedingungen alles Nitrat reduzieren. Es gelingt aber nicht, aus der schwach alkalischen Lösung alles Ammoniak auszutreiben.

A. S. Wetrow[1]) bestimmt Nitrate neben Nitriten und verschiedenen organischen Stoffen als Stickoxyd. Die bekannte Umsetzung mit EisenII-

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) 9, 1158 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 2826 (1937).

sulfat geht in schwefel- oder salzsauren Lösungen nur glatt, wenn keine organischen Stoffe mit Hydroxylgruppen zugegen sind. Deshalb versagt das Bichromatverfahren bei Gegenwart von Phenol, Milchsäure, Glucose und Saccharose. Um nun die Nitratbestimmung trotzdem in Fleischlake vornehmen zu können, filtriert der Verfasser 20 *ccm* davon durch ein trockenes Papierfilter in einen 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben, setzt 2,5 *ccm* 18 n-Natronlauge zu und erhitzt, bis sich das Eiweiß wieder gelöst hat. Man gibt 5 *ccm* 5 n-Harnstofflösung und in der Hitze 3 *ccm* 18 n-Schwefelsäure mit einer Pipette zu, mischt gut durch und versetzt mit 3 *ccm* 18 n-Natronlauge und überschüssigem Kaliumpermanganat (1 *g* in 10 *ccm* heißem Wasser). Es genügen gewöhnlich 20—30 *ccm*. Man kocht 5 min, wobei die Rosafarbe bleiben soll und die Öffnung des Kolbens mit einem Trichter bedeckt wird. In die heiße Lösung bringt man in kleinen Portionen 10 *ccm* 18 n-Schwefelsäure und dann so viel fein gepulvertes Mohrsches Salz, daß die höheren Manganoxyde reduziert werden (etwa 15—20 *g*), dann noch 10 *g*, rührt um und kühlt ab. Man füllt feine Capillarrohre in den Kolben, ferner 115 *ccm* luftfreie Salzsäure (D 1,115). Man erhält diese Salzsäure, indem man Salzsäure (D 1,12) $^1/_2$ Stde. lang erhitzt und unter Kohlensäure aufbewahrt. Nachdem man die angegebene Menge der Säure eingefüllt und den Kolben mit einem Verschluß, einem Gaseinleitungs- und einem Gasableitungsrohr versehen hat, verdrängt man die Luft, indem man 10 min Kohlendioxyd hindurchleitet. Dann zieht man das längere Rohr heraus und gibt 3 *ccm* 1%ige Ammoniummolybdatlösung hinzu. Man leitet nochmals 5 min Kohlendioxyd durch und verbindet das Gasableitungsrohr mit einer Glasglocke, die eine Gasbürette trägt (beide gefüllt mit 25%iger Natronlauge). Man erhitzt rasch, bis sich der Kolbeninhalt schwarz zu färben beginnt, dann 15 min vorsichtiger und schließlich wieder stark, damit sich die Lösung aufhellt, was ungefähr 6 min dauert. Dann taucht man das Gaseinleitungsrohr wieder fast bis zum Boden in die Flüssigkeit und spült mit einem langsamen Kohlensäurestrom (drei Blasen je Sekunde) in 15 min das entwickelte Gas in die Bürette hinüber. Man soll dabei so stark erhitzen, daß die Natronlauge in der Glasglocke heiß wird. Dann ist alles Stickoxyd in der Bürette gesammelt. Man kühlt das Gas ab, gleicht den Druck mit dem Niveaurohr aus, spült die Wand der Bürette mit der Sperrflüssigkeit, läßt 15 -20 min stehen, liest ab und berechnet wie üblich. H. Hölemann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker. P. Haas.

Untersuchung von Trinkwasser, Abwasser, Mineralwasser. Über die Grundlagen der Bestimmung der Angriffslust (Aggressivität) von Wässern berichten R. Strohecker, K. Schilling und E. Budenbender[1]). Die Verfasser konnten nachweisen, daß bei der Bestimmung

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 299 (1936).

der freien Kohlensäure nach J. Tillmans insofern eine Ungenauigkeit besteht, als man nach der Arbeitsvorschrift stets auf die p_H-Stufe 7,8 titriert. Untersuchungen an reinen Natriumbicarbonatlösungen haben jedoch gezeigt, daß die p_H-Stufe dieser Lösungen weitgehend abhängig von der Konzentration ist, so daß z. B. eine 0,004 n-Bicarbonatlösung eine p_H-Stufe von 7,6, eine 0,001 n-Lösung eine solche von 7,1 und eine 0,0001 n-Lösung sogar nur eine solche von 6,9 besitzt. Praktisch titriert man nach der Tillmans-Vorschrift also zu weit, nämlich auf Stufe 7,8. Die Verfasser sind deshalb der Meinung, daß man die Titration der freien Kohlensäure durch einen exakter zu erfassenden Wert, z. B. den p_H-Wert ersetzen sollte. R. Strohecker[1]) hat in dieser Zeitschrift vor einiger Zeit gezeigt, daß eine Ermittlung der Angriffslust auf Grund der p_H-Bestimmung und der Bestimmung der Alkalität möglich ist.

Zur Bestimmung der Härte im Wasser mittels Seifenlösungen bemerkt H. Liander[2]), daß das Verfahren von Clark mit reinen Calcium- und Bariumsalzlösungen zuverlässige Werte ergibt. Bei Magnesiumsalzen erhält man nur sichere Werte, wenn mit Seifen aus gesättigten Fettsäuren (z. B. Palmitinsäure) gearbeitet wird. Für natürliche Wässer, die Calcium- und Magnesiumsalze gleichzeitig enthalten, ist das Verfahren weniger geeignet. In jedem Fall ist die Verwendung von Seifen gesättigter Fettsäuren empfehlenswert. Die Blachermethode ist für natürliche Wässer zuverlässiger. Ihre Genauigkeit kann erhöht werden, wenn man mit einer Vergleichslösung bis auf einen bestimmten p_H-Wert titriert und eine von dem p_H-Wert, nicht jedoch von der Härte abhängige Korrektur anbringt.

Mit der analytischen Kontrolle der Korrosionsfähigkeit (Angriffslust) eines Wassers hat sich W. F. Langelier[3]) befaßt. Der Verfasser leitet eine Gleichung ab, mit deren Hilfe man aus Calciumkonzentration und Alkalität den p_H-Wert errechnen kann, den das Wasser aufweisen müßte, wenn es mit festem, kohlensaurem Kalk im Gleichgewicht stünde. Die Gleichung lautet:

$$p_H s = (pK_2' - pK_S') + pCa^{\cdot\cdot} + pAlk, \text{ wobei}$$

$pCa^{\cdot\cdot}$ dem negativen Logarithmus der Calciumkonzentration,

pAlk dem negativen Logarithmus der Äquivalentkonzentration der titrierbaren Base entspricht, während

pK_2' die zweite Konstante der Kohlensäure und

pK_S' das Löslichkeitsprodukt von kohlensaurem Kalk ist.

Die Gleichung gilt innerhalb eines p_H-Bereiches von 7,0—9,5. Die Differenz $(pK_2' - pK_S')$ ist von der Konzentration der gelösten Salze und der Temperatur abhängig. Bei weichem Wasser besitzt diese Differenz bei 20° einen Wert von 2,1, bei 80° einen solchen von 1,6. Für die Beurteilung der Angriffslust zieht der Verfasser die Differenz $(p_H' - p_H s)$, in der p_H' den tatsächlichen p_H-Wert des Wassers darstellt, heran. Diese

[1]) Diese Ztschrft. **107**, 321 (1936). — [2]) Iva (Ingeniörsvetenshapakademien) **1936**, S. 94; durch Chem. Zentrbl. **108**, I. 1994 (1937). — [3]) Journ. Americ. Water Works Assoc. **28**, 1500 (1936).

Differenz heißt Sättigungsindex. Der Sättigungsindex ist gleich 0, wenn das Wasser bei der in Frage kommenden Temperatur im Gleichgewicht steht. Ein positiver Index deutet an, daß Übersättigung vorliegt, d. h. das Bestreben, eine Schutzschicht auszubilden. Ein negativer Index zeigt das Bestreben an, eine vorhandene Schutzschicht wieder aufzulösen.

Mit dem Nachweis von Abfallstoffen im Trinkwasser durch die Grießsche Reaktion hat sich A. Reuß[1]) befaßt. Die Reaktion wurde in folgender Form angewendet: 5 *ccm* Sulfanilsäurelösung (1,0 *g* Sulfanilsäure + 5 *ccm* 15%ige Salzsäure, aufgefüllt zu 300 *ccm*) werden mit 6 Tropfen Nitritlösung (4,0 *g* Natriumnitrit zu 100 *ccm* aufgefüllt) versetzt. Nunmehr gibt man in einen Standcylinder 100 *ccm* des zu prüfenden Wassers, 5 *ccm* Seignettesalzlösung (20,0 *g* krystallisiertes Kalium-Natriumtartrat, mit Wasser aufgefüllt zu 100 *ccm*) und die diazotierte Sulfanilsäurelösung. Nach dem Mischen gibt man 6 Tropfen 10%ige Kalilauge hinzu und beobachtet nach dem Mischen die Farbe von oben gegen einen Lichtschirm. Die Reaktion ist positiv, wenn das Reaktionsgemisch nach der Mischung bereits gefärbt ist. Beginnt die Verfärbung unmittelbar nach dem Mischen und nimmt die Farbe mehr oder weniger zu, so ist die Reaktion als schwach positiv oder zweifelhaft zu bezeichnen. In allen anderen Fällen ist die Reaktion negativ. Was die Beurteilung angeht, so bedeutet der Ausfall der Grieß-Reaktion eine Ergänzung des übrigen chemischen Befundes. Ist die Grießreaktion positiv und geben die übrigen Befunde keinen Grund zur Beanstandung, so ist eine bakteriologische Prüfung empfehlenswert. Zu bedenken ist, daß Moorwässer mit ihren Zersetzungsstoffen rein pflanzlicher Herkunft positive Grießreaktionen liefern. Das gleiche gilt von sauerstoffreien, eisen- und ammoniakhaltigen Tiefenwässern.

Über die Fehlerquellen beim Nachweis des Ammoniaks im Trinkwasser mit Neßlerschem Reagens berichtet der gleiche Verfasser[2]). Durch das Reagens angegriffene Gummistopfen können positive Ammoniakreaktionen vortäuschen. Das gleiche gilt für einen mäßigen Eisengehalt, der infolge einer Bildung von kolloidalem Eisenhydroxyd eine gelbliche Färbung bedingt. Seignettesalzlösung kann unter Umständen eine positive Reaktion verhindern. Der Verfasser gibt daher der vorhergehenden Ausfällung den Vorzug vor Seignettesalzzusatz. Kalium- oder Natriumhydroxyd, das zur Ausfällung der alkalischen Erden verwendet wird, reagiert stets mit Neßlerreagens. Man kann die Hydroxydlösungen ammoniakfrei gewinnen, wenn man das feste Hydroxyd in der doppelten Gewichtsmenge Wasser löst und die Lösung mindestens 15 min in einer Kasserolle kocht. Der Verfasser verwendet zur Fällung der Erdalkalien eine Mischung von gleichen Raumteilen 10%iger Kalilauge und 33%iger Sodalösung. Das Eintreten der Neßlerreaktion wird durch Mangel an Hydroxyl-Ionen verhindert; das ist vor allem bei kohlensäurehaltigen Wässern zu beachten. Auch großer Überschuß an Ammoniumsalzen verhindert die Reaktion. Schwefelwasserstoff kann positive

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 47 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 50 (1937).

Neßlerreaktionen vortäuschen. Er wird durch Zink- oder Cadmiumacetat unschädlich gemacht. Weiter ist zu beachten, daß Ammoniak leicht zu salpetriger Säure oxydiert wird, wodurch es vorkommen kann, daß, obwohl anfänglich eine positive Neßlerreaktion eintritt, beim Stehen des Wassers in kurzer Zeit die erneute Prüfung negativ ausfällt.

Mit den Nachweismethoden von Fluor und Fluoriden in der Wasserversorgung hat sich J. M. Sanchis[1]) befaßt. Da bei der direkten colorimetrischen Bestimmung der Fluoride mittels der Zirkon-Alizarinmethode die vorhandenen Sulfate stören, schaltet der Verfasser die Störung dadurch aus, daß er zur Probe und Vergleichslösung je 2,0 *ccm* 3 n-Salzsäure und 2,0 *ccm* 3 n-Schwefelsäure zusetzt. Auch in Anwesenheit kleiner Mengen Aluminium, Phosphorsäure und Bor ist die Methode anwendbar. Bei größeren Mengen dieser Stoffe ist eine Isolierung des Fluors durch Destillation erforderlich.

Zur Bestimmung von Phosphaten in trüben und gefärbten natürlichen Wässern entfernen S. W. Brujewitsch und J. I. Pletnikowa[2]) die suspendierten Stoffe durch bakteriologische Membranultrafilter. Gefärbte Kolloide kann man dadurch entfernen, daß man sie durch $BaSO_4$-Fällung in schwefelsaurer Lösung mit niederreißt. Auf 200 *ccm* Wasser verwendet man 1 *ccm* 8%ige Schwefelsäure und 1 *ccm* 10%ige Bariumchloridlösung. Man fällt kalt oder heiß und läßt mindestens 2 Stdn. stehen. Die Koagulation wird erst nach vorausgegangener Ultrafiltration vorgenommen. Es ist zu beachten, daß die suspendierten Stoffe mitunter sogar die größere Menge Gesamtphosphorsäure enthalten.

Über kolloidale Kieselsäure in natürlichen Wässern und ihre colorimetrische Bestimmung als Silicomolybdat berichten A. R. Tourky und D. K. Bangham[3]). Gegenüber früheren Anschauungen stellen die Verfasser fest, daß die Silicomolybdatfärbung nicht nur von molekulardisperser, sondern auch von der kolloiden Kieselsäure abhängt.

Zur Bestimmung von Sulfiden im Abwasser empfiehlt R. Pomeroy[4]) für praktische Zwecke das Methylenblauverfahren: Zu 7,4 *ccm* der zu untersuchenden Probe setzt man 0,5 *ccm* schwefelsaure Aminlösung (siehe unten), hierauf 2 Tropfen Eisenchloridlösung (45 *g* $FeCl_3$ auf 100 *ccm*), nach 1 min 2, dann noch 1 *ccm* Ammoniumphosphatlösung [400 *g* $(NH_4)_2HPO_4$ auf 1 *l*] und vergleicht nach 1 min die Färbung. Der Anwendungsbereich liegt zwischen 0,1 und 10 *mg/l* Schwefelwasserstoff. Die Aminlösung wird in folgender Weise bereitet: 500 *ccm* konz. Schwefelsäure werden mit Wasser auf 980 *ccm* verdünnt; dazu gibt man 20 *ccm* einer Lösung von 20 *g* Dimethyl-p-phenylendiamin in 100 *ccm* konz. Salzsäure. Geeignet zur Sulfidbestimmung erscheint auch die Methode, bei der aus der angesäuerten Abwasserprobe der Schwefelwasser-

[1]) Journ. Americ. Water Works Assoc. **28**, 1456 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2424 (1937). — [2]) Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 925 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 149 (1937). — [3]) Nature **138**, 587 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 397 (1937). — [4]) Sewage Works Journ. **8**, 572 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 959 (1937).

stoff mittels Stickstoffs in eine Zinkacetatvorlage übergetrieben und jodometrisch erfaßt wird.

Eine positive o-Tolidinreaktion kann nach D. W. Horn[1]) durch Glas vorgetäuscht werden. Bei Prüfungen auf aktives Chlor gibt man daher zweckmäßig zuerst das o-Tolidinreagens in das Reaktionsgefäß und erst dann das zu untersuchende Wasser, wenn nach Ablauf der vorgeschriebenen Zeit keine Gelbfärbung eintritt.

Über den Nachweis und die Bestimmung von kolloidalem Schwefel und von Polysulfidschwefel berichten E. Cherbuliez und Anna Herzenstein[2]). Handelt es sich darum, in einem Schwefelwasser neben Schwefelwasserstoff den kolloidalen Schwefel zu bestimmen, so behandelt man zunächst mit Cadmiumchlorid oder -carbonat, um den Schwefelwasserstoff zu bestimmen, indem man sowohl den abfiltrierten Sulfidniederschlag wie auch das Filtrat mit Jodlösung titriert. Dann wiederholt man die beiden Bestimmungen nach Zusatz von 50 *ccm* 2 n-Natronlauge je Liter Wasser in Gegenwart einer Cadmiumcarbonatsuspension. Nach $^1/_4$ Stde. ist die Umwandlung des elementaren Schwefels beendet. Man filtriert und titriert Niederschlag und Filtrat jodometrisch. Die Zunahme an Sulfidschwefel und Thiosulfatschwefel gibt unmittelbar die Menge des elementaren Schwefels an. Der Polysulfidschwefel wird durch Zusatz einer Suspension von Cadmiumcarbonat oder -hydroxyd in Schwefel und Thiosulfat übergeführt. Er kann auf diesem Wege bestimmt werden.

Die p_H-Bestimmung in natürlichen Wässern und in Lösungen wird nach T. T. Cocking[3]) zweckmäßig in Neßlerröhren ausgeführt. Einzelheiten sind im Original nachzulesen.

Mit der Bleibestimmung in Wasser haben sich J. W. Hawley und W. Wilson[4]) befaßt. Die Verfasser beschreiben zwei Methoden, und zwar eine elektrolytische und eine Konzentrationsmethode. Bei der ersten Methode wird das Blei in Gegenwart eines Kupferüberschusses aus der vorher auf die p_H-Stufe 4—5 gepufferten Lösung als Sulfid gefällt. Die gemischten Sulfide werden abfiltriert und mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen. Das Filter mit den Sulfiden wird naß zerstört. Aus der Lösung wird das Blei als Bleisuperoxyd elektrolytisch niedergeschlagen. Das niedergeschlagene Bleisuperoxyd wird von der Elektrode gelöst und das Blei dann colorimetrisch als Sulfid bestimmt. Bei der zweiten Methode wird das angesäuerte Wasser auf ein kleines Volumen konzentriert. Dann wird die organische Substanz mittels Kaliumchlorats in Gegenwart von Salzsäure zerstört. Nach Pufferung der Lösung auf die p_H-Stufe 4—5 wird das Blei als Sulfid gefällt. Das Sulfid wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und in konz. Salpetersäure gelöst. Hierauf dampft man mit Schwefelsäure zur

[1]) Americ. Journ. Pharm. **108**, 324 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 959 (1937). — [2]) Compt. rend. **204**, 269 (1937). — [3]) Ind. Chemist chem. Manufacturer **12**, 375 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1197 (1937). — [4]) Analyst **62**, 166 (1937).

Trockne, um die Filterfasern zu zerstören. Das gebildete Bleisulfat wird durch kochende Ammoniumacetatlösung in Lösung gebracht. Nach Filtration wird das Blei im Filtrat colorimetrisch als Sulfid bestimmt. Die erste Methode wird da empfohlen, wo höchste Genauigkeit verlangt wird und wo andere Metalle zugegen sind. Die zweite Methode darf in Gegenwart von Zink oder viel Kupfer oder Eisen nicht angewendet werden.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Phenolspuren in Wasser beschreiben G. U. Houghton und R. G. Pelly[1]). Erforderlich sind folgende Lösungen: 1. 0,1 *g* p-Nitrosomethylanilin werden in 100 *ccm* heißem destillierten Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen und Filtrieren ist die Lösung eine Woche haltbar. Unmittelbar vor dem Versuch wird das Diaminreagens bereitet, indem man obige Lösung mit einem großen Überschuß Zinkstaub bis zur Entfärbung schüttelt. Zusatz von 10 Tropfen 10%iger Kupfersulfatlösung für je 10 *ccm* Reagens beschleunigt die Reduktion. Dann wird filtriert. 2. 5%ige wäßrige Natriumbicarbonatlösung. 3. Natriumhypochloritlösung mit 0,05% aktivem Chlor. 4. Standardphenollösung: 1 *ccm* = 0,01 *mg* Phenol. Eine 0,1%ige Stammlösung wird zweckmäßig gegen 0,1 n-Bromid-Bromatlösung eingestellt. Arbeitsvorschrift für den Fall, daß der Phenolgehalt über 0,15 *mg* im Liter beträgt: Zu 100 *ccm* Wasser gibt man 2 *ccm* Bicarbonatlösung und danach 2 *ccm* Diaminreagens. Hierauf läßt man die Hypochloritlösung aus einer Bürette unter Umschütteln zulaufen. Es entsteht zunächst eine Rosafärbung, die bei weiterem Hypochloritzusatz verschwindet und bei über 0,10 *mg* Phenol im Liter in Blau übergeht (Indophenolbildung). Sobald der anfänglich rote Ton verschwunden ist, gibt man kein Hypochlorit mehr zu. Großer Chlorüberschuß ist zu vermeiden. Die erhaltene Blaufärbung wird dann mit Standardlösungen, die ebenso behandelt worden sind, nach 2—3 min verglichen. Arbeitsvorschrift für den Fall, daß der Phenolgehalt unter 0,15 *mg* im Liter beträgt oder für den Fall, daß gefärbte Proben vorliegen: 200 *ccm* Wasser werden in einem Scheidetrichter mit 4 *ccm* Bicarbonatlösung und dann mit 4 *ccm* Diaminreagens versetzt. Nun wird die durch Vorversuch festgestellte Hypochloritmenge zugesetzt. Ferner wird das gebildete Indophenol 2mal mit 10 *ccm* und 1mal mit 5 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Die Auszüge werden mittels Natriumsulfats getrocknet. Die Lösung wird dann nochmals mit 5 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und diese Menge gleichzeitig zum Auswaschen des Natriumsulfates verwendet. Die trockenen Auszüge werden aufgefüllt auf ein bestimmtes Volumen. Die erhaltene Lösung wird gegen Standardlösungen, die in gleicher Weise behandelt worden sind, colorimetriert.

R. Strohecker.

Mikrochemie in der Nahrungsmittelchemie. Zur Mikrobestimmung des Jods im Kochsalz lösen F. W. Cheng und H. Wang[2]) 20—50 *g*

[1]) Analyst **62**, 117 (1937). — [2]) Journ. Chinese Chem. Soc. **3**, 238 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2780 (1936).

des feingepulverten Salzes in 50—100 *ccm* Wasser und gehen weiter im allgemeinen nach Th. v. Fellenberg[1]) vor, aber mit folgenden Unterschieden: Der 1. Extrakt mit 95%igem Alkohol wird durch einen Büchnertrichter abgesaugt und der Alkohol abdestilliert. Die weiteren Extraktionen werden mit je 20 *ccm* Alkohol ausgeführt. Der Rückstand des Gesamtauszugs wird 2mal unter Kaliumcarbonatzusatz verascht, ohne daß dazwischen mit Alkohol extrahiert wird. Die Aschenlösung wird nach Behandlung mit 2 n-Schwefelsäure, Bromwasser und 1 Tropfen 1%iger alkoholischer Salicylsäurelösung sowie etwas Stärkelösung in einem graduierten 2 *ccm*-Vergleichsrohr gegen eine ebenso behandelte Jodkaliumlösung bekannten Gehaltes colorimetriert[2]). Die Erfassungsgrenze beträgt 1 γ J, der Fehler höchstens 1,1%. Ein Bromgehalt bis zu 2% stört nicht.

Martha Sobotka[3]) wendet die Mikro-Kjeldahl-Methode von F. Pregl[4]) auf die Bestimmung des Gesamtstickstoffs der Hefe an. Die im Mikroexsiccator[5]) über Calciumchlorid kurz getrocknete, feinst gepulverte Hefe wird zu Pastillen von je 10 *mg* gepreßt, die im Chlorcalcium-Handexsiccator aufbewahrt und im Wägeröhrchen abgewogen werden. Um ein bekanntes Gewicht an Trockenhefe zu erhalten, wird parallel zur Stickstoffbestimmung eine Trockengewichtsbestimmung im Mikroexsiccator ausgeführt. Zur ersten Bestimmung einer Doppelanalyse setzt man je 1 Spatelspitze Mercuriacetat und Kaliumsulfat zu, zur zweiten Kupfersulfat und Kaliumsulfat im Verhältnis 1:3[6]). Das Perhydrol wird schon zugesetzt, sobald der Aufschluß dunkelbraun, aber klar ist. Der fertige Aufschluß wird sofort zugestöpselt und gleich nach dem Abkühlen mit 2 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt. Bei der Destillation werden für je 10 *mg* Hefe 10 *ccm* 0,01 n-Salzsäure vorgelegt. Vor dem Titrationsendpunkt wird die noch rote Vorlageflüssigkeit 30 Sekunden aufgekocht. Parallelbestimmungen zeigen einen Unterschied von weniger als 0,01%, entsprechend einem absoluten Höchstfehler von 1%. Die mit Kupferkatalysator erhaltenen Werte sind durchweg höher als die mit Quecksilberkatalysator erhaltenen.

H. Cheftel und Mlle. M.-L. Pigeaud[7]) arbeiten ein Mikroverfahren zur Bleibestimmung in fettreichen biologischen Produkten aus, die Eisen, Kupfer, Zinn in wesentlich größeren Mengen als Blei enthalten (z. B. in Ölsardinen oder gegrünten Gemüse- und Obst-

---

[1]) Biochem. Ztschrft. **152**, 12 (1924); vergl. diese Ztschrft. **65**, 328 (1924/25). — [2]) Siehe J. F. Reith, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 142 (1930); vergl. diese Ztschrft. **81**, 351 (1930). Biochem. Ztschrft. **216**, 249 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 431 (1930). — [3]) Mikrochemie **19**, 81 (1936). — [4]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 105 (1935). Siehe auch V. Bermann, Mikrochemie **2**, 169 (1924). J. S. Ford, A. Tait, L. Fletcher, Jas. Speirs und W. J. Mitchell, Journ. Inst. Brewing **39**, 472 (1933). W. A. Davis, J. G. Maltby und F. E. Salt, Journ. Inst. Brewing **39**, 577 (1933). — [5]) F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 65 (1935). — [6]) H. Lieb, Die quantitative mikrochemische Elementaranalyse in G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse I, S. 149 (1931). — [7]) Ann. falsific. **29**, 76 (1936).

konserven). Das Blei wird nach dem Dithizonverfahren[1]) abgetrennt. Das Zinn liegt in vierwertiger Form vor und stört nicht. Die Braungelbfärbung der Tetrachlorkohlenstoffschicht durch Eisen in Gegenwart des zur Maskierung von Kupfer und Zink nötigen Cyanids stört die Feststellung des Extraktionsendpunktes von Blei[2]). Deshalb wird durch eine Vorextraktion in einem aliquoten Teil der Probelösung die gerade erforderliche Menge an Kaliumcyanidlösung ermittelt, die bei der eigentlichen Extraktion zuzusetzen ist. Die Hauptextraktion wird in einem anderen aliquoten Teil der Probelösung ausgeführt. So lassen sich Bleimengen von etwa 0,01 *mg* neben 5 *mg* Eisen und 2,5 *mg* Kupfer oder Zink bestimmen. Der absolute Fehler einer Bestimmung übersteigt selten 1 γ; der relative Fehler ist rund 5%. Das Verfahren gestattet Serienbestimmungen.

Die Geräte[3]) und eingeschliffenen Reagensgefäße bestehen aus Pyrex- oder Siborglas, die planparallelen Colorimeterküvetten sind aus Quarz. Bezüglich des Blindwertes und der Reinheit der Reagenzien gelten die Angaben von Wilkins und Mitarbeitern[4]). Reagenzien: 1. Schwefelsäure (D 1,84). 2. Salpetersäure (D 1,383), durch Destillation in einem Pyrexapparat in Gegenwart von 10 *ccm* Schwefelsäure (1)/*l* gereinigt. 3. Perchlorsäure (D 1,615). 4. 2 n-Salzsäure, bereitet aus einer im Pyrexapparat redestillierten Salzsäure (D 1,19). 5. In einem Pyrexapparat redestilliertes Wasser. 6. 25%ige Lösung von Citronensäure, unmittelbar vor Gebrauch bereitet. 7. Ammoniak, 34%ig (D 0,890), im Pyrexapparat redestilliert und in redestilliertem Wasser aufgefangen. 8. 20%ige Ammoniumacetatlösung. Man verdünnt 40 *ccm* (7) mit 80 *ccm* Wasser und setzt diese Lösung einem Gemisch von 40 *ccm* redestilliertem Eisessig und 130 *ccm* Wasser zu. 9. 0,5%ige Ammoniaklösung, aus (7) hergestellt. 10. Cyankalium [Analar[5])], 5%ige Lösung. 11. Tetrachlorkohlenstoff, im Pyrexapparat redestilliert. 12. Dithizon[5]), 0,2‰ige Lösung in Tetrachlorkohlenstoff. Über die Reinigung[6]) ist das Original einzusehen. Das Reagens wird im Dunkeln aufbewahrt. Vor Gebrauch verdünnt man 10 *ccm* Reagens mit 20 *ccm* (11).

Vorbereitung der Proben: Die Probe (z. B. Ölsardinen) wird fein gehackt, getrocknet und zu homogenem Pulver verrieben. Zu jedem Aufschluß werden 4 *g* des Pulvers in einen 500 *ccm*-Kjeldahlkolben eingewogen[7]).

Die Veraschung wird nach einer Modifikation des Verfahrens von E. Kahane[8]) unter Verwendung eines Mékerbrenners und eines kleinen

[1]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, Angew. Chem. **47**, 90 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 129 (1935). Hellmut Fischer, Angew. Chem. **47**, 685 (1934); vergl. auch diese Ztschrft. **101**, 1 (1935). — [2]) E. S. Wilkins, C. E. Willoughby, E. O. Kramer und F. L. Smith, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 33 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 242, 254 (1936). — [3]) Reinigung siehe im Original. — [4]) a. a. O. — [5]) British Drug Houses, London N. 1. — [6]) In vielen Zügen ähnlich der von Wilkins und Mitarbeitern angegebenen. — [7]) Von anderen Substanzen werden 10—20 *g* auf der Analysenwaage eingewogen. — [8]) L'action de l'acide perchlorique sur les matières organiques et ses applications à la chimie analytique (1934). L. Lematte, G. Boinot und E. Kahane, Journ. de Pharm. et de Chim. (8) **5**, 325 (1927); vergl. diese Ztschrft. **75**, 72 (1928); **107**, 303 (1937).

Gestells[1]) ausgeführt, das die Entfernung des Brenners vom Kolben (sie soll etwa 10 *mm* betragen) und die Neigung des Kolbens zu regeln gestattet; diese muß gegen Ende der Veraschung erhöht werden. Als Sicherung gegen Verspritzen ist die Kolbenmündung mit einem Einsatzrohrstück aus Pyrexglas versehen, das nach innen gerichtete Dornen trägt[1]). Man läßt 10 *ccm* (1) den Kolbenhals entlang einfließen[2]), setzt das Einsatzrohr ein und gibt durch dieses im Laufe von etwa 10 min 20 *ccm* (2) unter Erwärmen mit ziemlich starker Flamme hinzu. Man erhitzt bis zur Schwadenbildung, setzt bei stark verkleinerter Flamme 1 *ccm* eines Gemisches von 1 Vol. (2) und 1 Vol. (3) hinzu; weitere 14 *ccm* dieses Gemisches werden in Anteilen von 1—2 *ccm* unter allmählicher Vergrößerung der Flamme bis zur vollen Höhe zugesetzt. Nach dem letzten Zusatz von (2) + (3) wird noch einige Minuten erhitzt. Die Flüssigkeit soll nach dem Erkalten farblos (oder neben viel Eisen schwach gelb) sein. Nach dem Erkalten setzt man 30 *ccm* Wasser zu und erhitzt 15—20 min vorsichtig.

Vorbereitung zur Extraktion. Nach dem Erkalten gibt man 30 *ccm* Wasser unter Abspülen des Einsatzrohres hinzu, entfernt das Einsatzrohr, versetzt mit 20 *ccm* (8), etwa 50%iger Citronensäurelösung, neutralisiert mit (9) gegen Lackmuspapier und erhitzt die neutralisierte Flüssigkeit so lange zum Kochen, bis sich die etwa entstandene Fällung vollständig löst[3]). Man läßt erkalten, gießt in einen 200 *ccm*-Meßkolben um, füllt mit Wasser zur Marke auf und benutzt zur weiteren Analyse aliquote Teile dieser Lösung, die je einer Bleimenge von 0,01—0,02 *mg* in 20—40 *ccm* Flüssigkeit entsprechen. a) Vorextraktion. Man bringt einen aliquoten Teil in einen 100 *ccm*-Scheidetrichter, fügt 0,5—1,0 *ccm* (10) und 1 *ccm* einer knapp vor Gebrauch durch Verdünnen von (12) mit (11) im Verhältnis 1:3 hergestellten Lösung hinzu und schüttelt. Ist die klare Dithizonschicht nicht deutlich rot, so schüttelt man mit weiteren 0,2 *ccm*-Anteilen von (10) unter Vergleich mit einer Lösung des reinen Bleidithizonates. Nach Ablassen der Tetrachlorkohlenstoffschicht schüttelt man so oft mit je 1 *ccm* (12) aus [nötigenfalls mit geringen Zusätzen von (10)], bis die Dithizonlösung deutlich grün bleibt; dann mißt man die Gesamtmenge an verbrauchter Lösung (10). b) Zur endgültigen Extraktion schüttelt man einen zweiten aliquoten Teil (siehe oben) mit der im Vorversuch bestimmten Menge (10) und mit Anteilen von je 1 *ccm* der wie unter (a) verdünnten Lösung (12) aus und sammelt die geklärten Tetrachlorkohlenstoffschichten in einem 20 *ccm*-Meßkolben. Bei der Verarbeitung von Proben, die im Verhältnis zum Blei keine großen Mengen Kupfer, Zink oder Eisen enthalten, z. B. bei der Bestimmung von Blei in Sardinenkonserven, läßt man die Vorextraktion fort und extrahiert sofort nach (b) unter Zusatz von 2 *ccm* (10). Waschung des Bleidithizonats. Der Inhalt des 20 *ccm*-Meßkolbens wird mit (11) zur Marke auf-

[1]) Zeichnung im Original. — [2]) Alle Säurezusätze werden mit Pipetten eingemessen, auch beim Blindversuch. — [3]) Ist dies nicht der Fall, so versetzt man die Flüssigkeit nach Wilkins und Mitarbeitern (a. a. O.) mit einigen Kubikzentimetern 5%iger, mit Ammoniumchlorid gesättigter Salzsäure, erwärmt, setzt (6) zu und neutralisiert.

gefüllt und in einem Scheidetrichter mehrmals mit je 5 *ccm* (9) geschüttelt, bis die wäßrige Schicht farblos wird. Regenerierung des Dithizons. Die (11)-Schicht wird neuerlich in den Scheidetrichter gebracht und mit 5 *ccm* (4) geschüttelt. Der grüne Ton des freien Dithizons erscheint wieder; eine etwa auftretende geringe Trübung verschwindet beim Waschen mit einigen Kubikzentimetern Wasser.

Colorimetrie. Die grüne (12)-Lösung wird in die Küvette (siehe oben) eingefüllt und im lichtelektrischen Colorimeter von Toussaint[1]) unter Vorschaltung eines geeigneten Lichtfilters untersucht. Im Original ist die Konstruktion der Eichkurve beschrieben, die dem Lambert-Beerschen Gesetz entspricht. Es empfiehlt sich, das Colorimeter auf Bleimengen von 0,01—0,02 *mg* (Bereich der empfindlichsten Beobachtung) zu eichen.

Die modifizierte Anwendung der Dipyridylmethode von G. O. Kohler, C. A. Elvehjem und E. B. Hart[2]) auf die Bestimmung des „verfügbaren Eisens" in pigmentreichen pflanzlichen Nahrungsmitteln ist der Übersichtlichkeit halber im Abschnitt „Nachweise und Bestimmungen anorganischer Bestandteile des Menschen- und Tierorganismus" beschrieben worden[2]). P. Haas.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. P. Haas.

Cellulose. Über die Bestimmung von Cellulose in rohem Fasermaterial berichten E. Debenedetti und F. Pancirolli[3]): 2 *g* des auf 0,2—0,3 *mm* zerkleinerten Materials kocht man $^1/_2$ Stde. lang mit 200 *ccm* 1%iger Natronlauge unter Ersatz des verdampfenden Wassers, filtriert durch einen gewogenen Sintertiegel, wäscht mit warmem und kaltem Wasser, chloriert darauf $^1/_2$ Stde. lang nach C. F. Cross und E. J. Bevan[4]), wäscht mit Wasser und dann mit 20—25 *ccm* siedender 2%iger Natriumsulfitlösung im Tiegel, indem man die Masse dabei 1—2 min lang mit einem Glasstab bearbeitet. Dann saugt man ab, behandelt in gleicher Weise mit 5 *ccm* 1%iger Natronlauge, saugt wieder ab, wäscht mit siedendem Wasser, behandelt den Rückstand nochmals mit 0,1%iger Kaliumpermanganatlösung und wäscht dann mit verdünnter saurer Natriumsulfitlösung, dann mit warmem und kaltem Wasser aus, trocknet bei 105° C und wägt.

Zum gegenwärtigen Stand der Oxycellulosebestimmung nimmt P. Heermann[5]) Stellung. Als geeignete Reaktionen werden bezeichnet: Die Prüfung mit Methylenblau, wenn bestimmte Bedingungen eingehalten werden; die Prüfung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung

[1]) Etablissements Prolabo, Paris. — [2]) Journ. of Biol. Chem. **113**, 49 (1936); vergl. diese Ztschrft. **112**, 138 (1938). — [3]) Ind. Carta **2**, 289 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3460 (1935). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **33**, 751 (1894). — [5]) Rayon Melliand Textile Monthly **16**, 525, 619 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 920, 2865 (1936).

und die mit Preußischblau. Diese Prüfungen lassen sich photographisch wiedergeben. Am besten wird an die Silberprüfung die mit Methylenblau angeschlossen, da sich so zwei verschiedene Oxycellulose-Arten nachweisen lassen, und zwar eine reduzierende und eine mit stärkerer Affinität zu basischen Farbstoffen. Alle diese Reaktionen sind unzuverlässig für die Unterscheidung von Oxy- und Hydrocellulose. Ein sicherer Nachweis ist die Goldpurpurreaktion von R. Haller[1]).

Eine neue Kontrollmethode für den Kochprozeß der Sulfitzellstoff-Erzeugung schildert C. Haider[2]). 2 *ccm* einer Lösung von Calciumsulfolignin und Zucker in Konzentrationen, wie sie der Sulfitablauge entsprechen, werden mit 8 *ccm* Alkohol (95Vol.-%) in Mengen von je 0,5 *ccm* unter Umrühren versetzt. Als Fällungsgefäß dient ein starkwandiges Reagensglas von 11 *ccm* Inhalt. Beim Fällen rührt man mit einem Glasstab von etwa 1,5 *mm* Dicke und 15 *cm* Länge durch. Nach der Fällung spannt man zwei solcher Proben in eine entsprechende Zentrifuge und schleudert 5 min bei 1000 Umdrehungen/min, wobei sich die Fällung dicht abscheidet. Man gießt die klare, überstehende Lösung ohne Substanzverlust ab, versetzt den Niederschlag mit Alkohol von 95 Vol.-% und schlämmt mit einem Glasstab (der nach jedesmaligem Gebrauch gut abtropfen muß und dann in eine Klemme horizontal eingespannt aufbewahrt wird) auf. Sollte sich der Niederschlag nur schwer abscheiden, so genügt ein Zusatz von 0,01 bis 0,02 *g* Kieselgur, um die in feinster Verteilung noch schwebende Fällung niederzuschlagen. Der am Niederschlag haftende Alkohol ist sorgfältig zu entfernen, da er sonst das refraktometrische Resultat fälschen würde. Man verschließt deshalb den Reagiercylinder mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, der eine zum Boden reichende Siedecapillare mit Regulierungsquetschhahn und eine oben abgehende Saugleitung zur Wasserstrahlpumpe trägt. In kurzer Zeit wird so der Niederschlag alkoholfrei und färbt sich heller; man kann zum Schluß noch den zerlegten Apparat nebst Niederschlag im Trockenschrank auf 100—105° C erwärmen. Man gibt zu dem so völlig getrockneten Calciumsulfolignin 4 *ccm* Wasser von 20° C, worin es sich löst, und sorgt dafür, daß auch das an der Capillarröhre und dem benutzten Glasstab haftende Material zur Lösung kommt, und bestimmt dann bei 20° C mittels Eintauchrefraktometers den Brechungswert. Indirekt läßt sich nach dieser Methode auch die Zuckerbestimmung ausführen. — Der Arbeit sind ausführliche Tabellen über die Auswertung der refraktometrischen Ablesungen, Einzelheiten über die nötigen Korrektionen und Fehlergrenzen und graphische Darstellungen der Beziehungen von Calciumsulfolignin- und Zuckergehalt, sowie eingehende Schilderungen von Betriebsversuchen mitgeteilt, welche im Original einzusehen sind.

Zur Frage der Löslichkeit von Xanthogenat bemerkten M. Schpak und Wischnjakowa[3]), daß zur Beurteilung der Löslichkeit der Xanthogenate deren Farbtönung gemessen wird. Xanthogenate, die im

[1]) Helv. Chimica Acta **14**, 580 (1931); vergl. diese Ztschrft. **106**, 372 (1936). — [2]) Papierfabrikant **33**, II, 321, 332, 341, 347 (1935). — [3]) Kunstfaser (russ.) S. 203 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 4000 (1935).

Pulfrichphotometer den Farbton 3,5—4,5 aufweisen, lösen sich gut zu Viscose auf.

Über die Reifebestimmungen von Viscoselösungen schreiben J. D'Ans und A. Jäger[1]): Nach einer ausführlichen kritischen Übersicht über Arbeiten anderer Forscher bringen die Verfasser Untersuchungen, welche ihre Kritik rechtfertigen sollen; sie beginnen mit der Filmmethode: a) Herstellung der Filme: Man nimmt kalte, neutrale, gesättigte Kochsalzlösung zum Koagulieren und Waschen und läßt höchstens 45 min lang einwirken; ältere Viscosen sind empfindlicher als junge[2]). b) Zum Lösen des Films verwendet man auf 2—3 *g* Viscosefilm 20 *ccm* 9—10%ige Natronlauge, welche mit 500 *ccm* kalten Wassers verdünnt werden muß, und bewahrt die Lösung kühl auf, da beim Aufbewahren bei 20° C schon nach etwa 3 Stdn. ein geringer Mehrverbrauch an Jod nachweisbar ist. c) Das Ansäuern und Titrieren findet statt, indem man Essigsäure unter Kühlen und Rühren zusetzt, bis mindestens 0,02%, höchstens 0,5% über Phenolphthalein-Neutralität an freier Säure herrscht. Zu großer Überschuß an Essigsäure beschleunigt die Hydrolyse des Xanthats und ergibt Minderverbrauch an Jod. Zu wenig Essigsäure (unter 0,02%) ergibt Mehrverbrauch an Jod, wenn zu schnell titriert und mit einem Jodüberschuß gearbeitet wird; in neutralen, besonders in wie hier durch den Gehalt an Natriumacetat gepufferten Lösungen wird durch Phenolphthalein Jod verbraucht, weshalb man nie mehr als nur 2 Tropfen Lösung zusetzen soll. — Die Methode von H. Jentgen: Auch hier gelten die Vorsichtsmaßregeln beim Ansäuern gegen Methylorange zwischen 0,02 und 0,05% über Neutral und über genügende Wartezeiten. Filmmethode: Die Viscose wird in ein Kölbchen von 40—50 *ccm* Inhalt eingefüllt, das oben eine Einfüllöffnung und seitlich eine kleinere Ausflußöffnung mit einer wohl ausgebildeten scharfen Ausflußschnauze hat. Man gießt 2—3 *g* Viscose, die durch Rückwägen des Kölbchens genau bestimmt werden, auf eine Glasplatte von 9×12 *cm*, bedeckt mit einer zweiten gleichen Platte und drückt vorsichtig an, so daß eine dünne gleichmäßige Viscoseschicht entsteht. Bei kleineren Viscosemengen wird der Film, besonders an den Rändern, zu dünn, was zu Schwierigkeiten und Verlusten führt. Man schiebt dann die Platten langsam auseinander und erhält so zwei gleiche lückenlose gleichmäßige Viscosefilme. Man bringt die Platten in photographischen Schalen in gesättigte Kochsalzlösung von nicht über 12—15° C, bis die Filmmasse nach etwa 15 min koaguliert und fast farblos geworden ist, und löst sie mittels Fingernagels in je einem Stück von der Platte ab, was bei jüngeren Viscosen etwas schwerer als bei älteren gelingt. Auf den Platten dürfen natürlich keine Fetzen der Filme zurückbleiben. Man wäscht dann in reiner gesättigter Kochsalzlösung unter 4—5maligem Wechsel der Lösung aus, indem man jedesmal den Film abtropfen läßt und ihn vorsichtig zwischen den Fingern ausdrückt. Die Waschzeit beträgt etwa $^1/_2$ Stde. Die Filme dürfen nicht die gelbe Farbe der Verunreinigungen der Viscose haben. Man löst dann

[1]) Cellulosechemie **16**, 22, 29 (1935). — [2]) E. Berl und H. Dillenius, Cellulosechemie **13**, 1 (1932); vergl. diese Ztschrft. **92**, 224 (1933).

die fertiggewaschenen Filme in 20 *ccm* 9—10%iger kalter Natronlauge, verdünnt mit 500 *ccm* Wasser von 10—15° C, neutralisiert unter Abkühlen und Rühren mit etwa 96%iger Essigsäure und 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung, setzt 1—2 *ccm* Essigsäure im Überschuß hinzu und titriert mit 0,1 n-Jodlösung unter Zugabe von 2—3 *ccm* Stärkelösung tropfenweise bis zur Blaufärbung. Nur bei ganz frischen Viscosen, welche sich nur sehr schwer von den Platten ablösen, darf man der ersten Kochsalzlösung, die zum Koagulieren dienen soll, bis zu 0,5% Essigsäure zusetzen. Die Temperatur darf aber keinesfalls 15° C, die Einwirkungsdauer nicht 15 min übersteigen. Die Indexzahl (I) wird berechnet wie folgt:

$$I = \frac{6 \,.\, \%\ \text{Cell.}}{162{,}1} \cdot \frac{g\ \text{Viscose} \,.\, 10\,000}{100 \,.\, ccm\ \text{J-Lösg.}} \quad \text{bezw.} \quad I = 3{,}702 \,.\, \%\ \text{Cell.} \,.\, \frac{g\ \text{Viscose}}{ccm\ \text{J-Lösg.}}.$$

(162,1 = Molekulargewicht $C_6(H_2O)_5$; 6 = Anzahl der C-Atome in einer C_6-Gruppe. Die Gleichung enthält eine Ungenauigkeit, indem sie für alle Viscosen das Molekulargewicht einer C_6-Gruppe mit 162,1 einsetzt statt

$$\frac{[C_6(H_2O)_5]\,n + H_2O}{n}\Big).$$

Der Cellulosegehalt der Viscosen wird wie üblich bestimmt.

Die Berechnung wird noch etwas einfacher, wenn man in die Gleichung den Jodverbrauch in *ccm* für 100 *g* Viscose oder den Cellulosegehalt in *g* für die zur Titration angewendete Menge an Viscose einsetzt. Dann erhält man:

$$I = \frac{370{,}2\,\%\ \text{Cell.}}{ccm\ \text{Jod-Lösg.}} \quad \text{oder} \quad I = \frac{370{,}2\ g\ \text{Cell.}}{ccm\ \text{J-Lösg.}}.$$

Die Umrechnung des üblichen, aber nicht korrekten Ausdrucks von %-Xanthatalkali (X) auf Indexzahlen erfolgt nach der Gleichung:

$$X = \frac{ccm\ \text{J-Lösg.} \,.\, 40{,}01}{g\ \text{Viscose} \,.\, 100};$$

$$I = \frac{1}{X} \,.\, 6 \,.\, \frac{40{,}01\,\%\ \text{Cell.}}{162{,}1} = 1{,}481 \,.\, \frac{\%\ \text{Cell.}}{X},$$

wobei 40,01 das Molekulargewicht von NaOH ist.

Flaschenmethode (H. Jentgen): 50 *g* Viscose werden in kaltem destillierten Wasser gelöst; die Lösung wird auf 500 *ccm* verdünnt. Zur Titration wird zur Vermeidung von Schwefelwasserstoffverlust eine besondere Apparatur benutzt: Zwei dreifach tubulierte Woulfesche Flaschen von je 2 *l* Inhalt werden mit je zwei 25 *ccm*-Büretten versehen. Der mittlere Tubus wird durch ein Knie mit Hahn an die Vakuumleitung oder eine Wasserstrahlluftpumpe angeschlossen. Man verwendet eine der so hergerichteten Flaschen für die Bestimmung des Gesamtschwefels in essigsaurer Lösung, die zweite für die Bestimmung des Schwefels der Verunreinigungen in mineralsaurer Lösung. Die Woulfeschen Flaschen beschickt man mit 1500 *ccm* kaltem Leitungswasser und läßt dann je 25 *ccm* der verdünnten Viscoselösung und 7—8 *ccm* 0,4%ige Stärkelösung

zufließen. Man schüttelt gut durch und evakuiert schwach, achtet darauf, daß vor der ersten Ablesung die Spitze der Bürette gefüllt ist und läßt nun aus der Bürette in Flasche A so viel *ccm* n-Essigsäure zufließen, daß die Lösung 0,02—0,05% freie Essigsäure enthält. (Hierzu werden in einem Blindversuch 1500 *ccm* Wasser +25 *ccm* Viscoselösung mit n-Mineralsäure mit Methylorange auf Rot titriert. An n-Essigsäure nimmt man dann die gefundene Zahl +5 bis 12 *ccm*). Man schüttelt gut durch, läßt 10 bis 15 min stehen und titriert dann aus der zweiten Bürette tropfenweise mit 0,1 n-Jodlösung bis zur beständigen Blaufärbung. Beim Titrieren ist gutes Schütteln erforderlich, um allen Schwefelwasserstoff aus dem Gasraum zu erfassen. Man prüft durch einen Blindversuch, ob das Leitungswasser unter obigen Bedingungen Jod verbraucht (siehe unten). In Flasche B läßt man nach dem Evakuieren aus der Bürette 25—50 *ccm* n-Schwefelsäure oder Salzsäure zufließen, achtet darauf, daß die Cellulose restlos flockig ausgefällt wird, und verfährt sonst wie bei A. Die Differenz der verbrauchten *ccm* Jodlösung (A—B) ist zur Berechnung in die vorstehenden Gleichungen einzusetzen, um die Indexzahl oder die Xanthatalkalizahl zu finden. Die Film- und die Flaschenmethode geben gut übereinstimmende Werte, auch wenn man etwas von den gegebenen Vorschriften abweicht; die erhaltenen Indexzahlen stimmen auch mit denen, die man aus der gravimetrischen Schwefelbestimmung erhält, überein. — Weiter geben die Verfasser folgende Arbeitsweisen an: a) Acidimetrische Bestimmung des Xanthatalkalis: Reingewaschene Filme (4—6 *g* Viscose) werden mit Wasser und einer gemessenen Menge überschüssiger 0,1 n-Schwefelsäure versetzt; die Lösung wird zum Sieden gebracht; nach dem Erkalten wird mit einer 0,1 n-Alkalilösung und Methylorange als Indikator titriert. Die Methode steht an Genauigkeit hinter der jodometrischen zurück. b) Gravimetrische Xanthatschwefelbestimmung: Man versetzt die alkalische Filmlösung (siehe S. 289, b) mit 40 *ccm* Natriumhypobromitlösung und läßt 1 Stde. stehen (verschwindet die Gelbfärbung des Hypobromits, so hat man mehr zuzusetzen), verdünnt dann mit 250 *ccm* Wasser, säuert mit konz. Salzsäure an, erhitzt zum Sieden, wobei das freigewordene Brom verdampft, fällt mit siedender Bariumchloridlösung, filtriert, verascht und wägt das Bariumsulfat:

$$\frac{g \text{ Bariumsulfat} \cdot 0{,}1373 \cdot 100}{g \text{ Viscose}} = \% \text{ Xanthatschwefel.}$$

$$\frac{2{,}37 \cdot c}{S} = I \text{ (Index)} = \frac{g \text{ Viscose} \cdot c \cdot 0{,}1726}{g \ BaSO_4},$$

wobei bedeutet c = % Cellulose.

c) Gravimetrische Bestimmung des Gesamtschwefels: Etwa 50 *g* Viscose verdünnt man mit Wasser auf 500 *ccm*; 10 *ccm* davon oxydiert man mit 40 *ccm* Natriumhypobromitlösung wie soeben beschrieben, fällt und wägt das Bariumsulfat. Die Differenz des Gehaltes an Gesamtschwefel und an Xanthatschwefel entspricht dem Schwefelgehalt der Verunreinigungen. Herstellung der Natriumhypobromitlösung:

Man löst 250 *g* Natriumhydroxyd in 700 *ccm* Wasser und versetzt unter Schütteln und Kühlen mit 250 *g* Brom (= 80 *ccm*); die Lösung wird durch Glaswolle filtriert, auf 1000 *ccm* aufgefüllt und in brauner Flasche, vor Licht geschützt, kühl aufbewahrt. d) Maßanalytische Bestimmung des Gesamtschwefels: 50 *ccm* der Viscoselösung (50 *ccm*:500 *ccm*) verdünnt man mit 150 *ccm* Wasser, setzt 20 *ccm* n-Schwefelsäure zu und erhitzt zum Sieden. Nach dem Abkühlen titriert man den Säureüberschuß mit n-Natronlauge und Methylorange als Indikator zurück (a *ccm* Natronlauge). — Weitere 50 *ccm* der Viscoselösung werden mit 5 *ccm* n-Natronlauge und 5 *ccm* 30%igem Wasserstoffsuperoxyd (säure- und sulfatfrei!) versetzt und 5—10 min über einer kleinen Flamme erhitzt; man verdünnt dann mit 200 *ccm* Wasser, erhitzt mit 15 *ccm* n-Schwefelsäure zum Sieden und titriert nach dem Erkalten den Säureüberschuß mit n-Natronlauge (b *ccm*) zurück:

$$\%\,\text{Schwefel} = \frac{[(20 - a) + b - (15 - 5)] \cdot \frac{1}{2} 32 \cdot 100}{1000 \cdot g \cdot \text{Viscose}}$$

$$= (10 - a + b) \cdot \frac{1{,}6}{g\ \text{Viscose}}.$$

Diese Methode gibt merkwürdigerweise meist Werte, die um etwa 0,1% Schwefel höher liegen, als die mit der gravimetrischen Methode erhaltenen.

Bestimmung des Salzpunktes: Viscose wird durch Kochsalzlösung ausgefällt; C. F. Cross und E. J. Bevan[1]) und V. Hottenroth[2]) haben darüber zuerst berichtet. Im ganzen sind in der vorliegenden Arbeit sieben Methoden beschrieben und aus Versuchen der Verfasser werden folgende Sätze abgeleitet: Verdünnen der Viscose von 7,5 auf 6,52% Cellulose und von 6,5 auf 5,65% NaOH erhöht den Kochsalzpunkt etwas, während die Chlorammoniumreife sinkt. Elektrolyte verändern den Kochsalzpunkt wenig, am stärksten wirkt noch Soda. Der Chlorammoniumgrad wird dagegen herabgesetzt, am stärksten durch Kochsalz. Die Hottenroth-Methode verliert dabei nicht ihre Bedeutung zur Verfolgung des Alterungsvorganges der Viscose in der Technik. Einzelheiten der Verfahren, reiches Zahlen- und Tabellenmaterial, Schaulinien und ausführliche Quellennachweise sind im Original einzusehen.

Über potentiometrische Messungen bei der Analyse von Viscoselösungen während des Reifens berichten R. S. Neumann, V. A. Kargin und E. A. Fokina[3]), insbesondere über a) potentiometrische Titration mit Salzsäure unter Anwendung der Glaselektrode, b) elektrometrische Titration der Anionen mit Schwermetallsalzen (Silberelektrode) insofern, als diese Titration auf Grund der verschiedenen Löslichkeitsprodukte der einzelnen Salze den quantitativen Gehalt an

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 1517 (1901). — [2]) Chem. Ztg. **39**, 119 (1915). — [3]) Cellulosechemie **17**, 16 (1936).

entsprechenden Anionen angibt, c) über die Titration mit Jod unter Anwendung einer glatten Platinelektrode. — Zu a): die Glaselektrode hat den Vorzug, daß sie für beliebige p_H-Werte bei Lösungen, die andere Elektroden vergiften (wie hier z. B. durch den Gehalt an Schwefelwasserstoff), verwendet werden kann. Die benutzte Apparatur zur Messung der Potentialdifferenz entsprach dem Schema, welches von A. J. Rabinowitsch und V. A. Kargin[1]) sowie von S. I. Ssokolof und A. H. Passynsky[2]) angegeben ist. Als Untersuchungsobjekt diente das normale Viscosefabrikat des Mytischi-Betriebes, das meist nach der ersten Filtration verwendet wurde. Man ließ die Proben zur Reife im Arbeitsraum stehen; während des Reifens wurden bei verschiedenen Reifegraden potentiometrische Titrationen bis zu dem Zeitpunkt durchgeführt, an dem die gereifte Viscose aufhörte, sich völlig in Wasser zu lösen. Die Reifegrade wurden nach Hottenroth bestimmt: 10 *g* Viscose wurden vor der Titration im Meßkolben mit 2fach destilliertem, kohlensäurefreiem Wasser auf 100 *ccm* verdünnt und zur Titration davon 10 *ccm* verwendet, so daß sich die Resultate bezw. Kurven auf 1 *g* 10fach verdünnte Viscose beziehen. Hierbei wurden nur zwei Potentialsprünge (Knicke) beobachtet. Der erste von der Kurve bis zum ersten Knick umschlossene Flächenteil entspricht der Gesamtalkalinität der Viscose, die sich aus dem freien Natriumhydroxyd und dem auf Kosten der Hydrolyse der anderen Viscosekomponenten, darunter des Xanthogenates selber, entstehenden Natriumhydroxyd zusammensetzt; denn nach Lieser verhält sich das reine abgeschiedene Xanthogenat bei der Titration wie freies Alkali, da die Cellulosexanthogensäure äußerst schwach (Dissoziationskonstante etwa 10^{-11}) ist. Diese Gesamtalkalinität an 1 *g* 10fach verdünnter Viscose entsprach 12,5 *ccm* 0,1 n-Salzsäure und sank während des Reifens bis zu 11,5 und bis 9,5 *ccm* 0,1 n-Salzsäure. Alles übrige, das sich außer dem Gesamtalkali titrieren ließ, beansprucht für sich 3—4 *ccm* 0,1 n-Salzsäure. Mit zunehmender Reife sinkt der Gesamtaufwand an Säure, der Gehalt an Gesamtalkali nimmt ab, es ändert sich der Gehalt an schwachen Säuren und der Gehalt an Salzen starker Säuren nimmt zu. Es gelang nicht, bei der Titration der Viscoselösung mit Salzen eine Potentialänderung im Augenblick der Koagulation des Kolloids nachzuweisen, weder bei den Titrationsversuchen mit Bariumchlorid, noch bei denen mit Kaliumchlorid oder Ammoniumchlorid. Ein Potentialsprung mit letzterem trat schon lange Zeit vor dem Augenblick der Koagulierung auf, möglicherweise bei der Umsetzung von NaOH zu NaCl unter Bildung von NH_3. Dieser Vorgang soll noch nachgeprüft werden. — Zu b): Potentiometrische Titration der Viscose mittels Silberelektrode: Als Schwermetallsalze wurden Kupfersulfat, Quecksilbernitrat und Silbernitrat verwendet. Gemessen wurde nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode. Es wurden zuerst auch die Lösungen titriert, die als Beimengungen in der Viscose auftreten (Lösungen von NaOH, Na_2CO_3, Na_2CS_3, NaCl usw.), so daß bei der

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **143**, 21 (1929). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **160**, 366 (1932); vergl. diese Ztschrft. **90**, 279 (1932).

Titration von Viscoselösungen unbekannter Zusammensetzung Vergleiche möglich waren. Ungelöst bleibt die Frage, ob Na_2S in der Viscose enthalten ist; es läßt sich nur die Summe von Na_2S und Na_2CS_3 bestimmen und auch das nicht immer quantitativ. Doch läßt sich an Hand der während des ganzen Reifevorganges der Viscose aufgenommenen Titrationskurven die Veränderung des Gehaltes an den einzelnen Komponenten gut verfolgen; die in üblicher Weise analytisch bestimmbare Anhäufung von Na_2CO_3 und Na_2CS_3 läßt sich auch beim Titrieren mit der Silberelektrode bestätigen. Der Sulfidgehalt sinkt mit zunehmendem Alter der Viscose ab und verschwindet in überreifen Viscosen fast völlig. Sulfid kann sich also nicht aus Trithiocarbonat durch Hydrolyse bilden, sondern umgekehrt bildet sich Trithiocarbonat aus Sulfid nach dem Schema: $CS_2 + Na_2S = Na_2CS_3$. Man hat also mit dieser Arbeitsweise eine exakte Schnellmethode zur Bestimmung des Charakters der Veränderungen der Viscose während des Reifens. — Zu c) Potentiometrische Titration der reifenden Viscose mit Kupfersulfat bei Verwendung einer Kupferelektrode und bei Titration mit Jod bei glatter Platinelektrode unter Messung des Redox-Potentials: Die durch Schaulinien erläuterten Titrationsvorgänge zeigen die Abnahme des Verbrauchs an Kupfersulfat und Jod im Maße des Reifens der Viscose, welche für die Anhäufung der Verbindungen des oxydierten Schwefels sprechen, die in den Titrationskurven mit Salzsäure mit Hilfe der Glaselektrode (siehe S. 392 unter a) bei derselben Viscoselösung mit der Zunahme starker Säuren zusammenfällt. Bei weiteren Versuchen wird die Löslichkeit der Silbersalze der Cellulosexanthogensäure besprochen, die mit der Vergrößerung des Cellulosekomplexes zunimmt. Weitere Einzelheiten der mit zahlreichen Schaubildern ausgestatteten Arbeit sind im Original einzusehen. Die Arbeit soll fortgesetzt werden bezüglich der Untersuchung der Einflüsse der verschiedenen Faktoren und von Zusätzen auf die Zusammensetzung der Viscose und die Geschwindigkeit des Reifungsprozesses.

Über die Viscositätsbestimmung von Celluloselösungen, ihre technische Ausführung und ihre Bedeutung für die Praxis veröffentlicht Deodata Krüger[1]) ein Sammelreferat, in dem sie eine Literaturübersicht über die Viscositätsbestimmungen von Celluloselösungen gibt, die technische Ausführung derartiger Messungen beschreibt und die Meßmethoden und Apparaturen bespricht. Im einzelnen ist die Literatur nach folgenden Kapiteln geordnet: Viscositätsbestimmungen zur Wertbestimmung von Cellulosematerialien; Viscositätsmessungen an Celluloselösungen zur Verfolgung wichtiger Stadien der technischen Herstellung von Cellulose, Kunstseide und Cellulosederivaten; Ausführungen von Viscositätsmessungen an Celluloselösungen; der Zusammenhang zwischen der Viscosität und anderen wichtigen Eigenschaften von Cellulose und Cellulosederivaten und den daraus hergestellten Fäden, Filmen usw. K. Fresenius.

[1]) Zellstoff-Faser **32**, 113 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3727 (1935).

Filmquellung als indirekte Methode zur Bestimmung der relativen Micellengröße bespricht P. Wosskressenski[1]): Er beginnt mit theoretischen Betrachtungen der Veränderung der Abstände der Micellen durch Quellung; diese entsteht, indem sich die inerte Flüssigkeit zwischen die Micellen drängt und sie im Sinne der drei Dimensionen auseinander schiebt. Dabei ist Voraussetzung und von J. Hengstenberg in seinen röntgenographischen Schlußfolgerungen ausgesprochen, daß die Micellen nicht chaotisch durcheinander, sondern in Form von symmetrisch angeordneten Stäbchenreihen liegen (Stäbchen vom Querschnitt eines Rhombus, mit der Seitenlänge von 50 -60 Å und einer Achsenlänge von mehr als 600 Å). Für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht auch die Dauerhaftigkeit der Cellulosefilme in bezug auf Reißfestigkeit, welche in der Längsrichtung (im Gang des Films bei der Anfertigung in der Maschine) größer ist als in der senkrecht dazu stehenden Querrichtung. Die Abstände jedoch sind im Gegensatz dazu in der Querrichtung größer als in der Längsrichtung[2]). Hiervon legen auch optische Eigenschaften, wie Doppelbrechung des Lichtes und das Röntgenogramm Zeugnis ab. Die Ursachen, die das Quellen der Cellulose in Wasser, Glycerinlösung, Äthylenglykol oder Formamid hervorrufen, scheinen zu sein: a) Capillare Kräfte, b) adsorbierende Kräfte. Im ersten Augenblick wirken capillare Kräfte; sie treten auf in den intermicellaren Zwischenräumen und Capillaren, welche eine Größenordnung von 10^{-4} bis 10^{-5} *mm* haben; im darauffolgenden Augenblick vereinigt sich mit den capillaren Kräften die Wirkung der Sorptionskräfte. Nach der Meinung von R. O. Herzog[3]) verbindet sich die Cellulose beim Quellen mit großen Mengen von Wasser, so daß es, besonders bei regenerierter Cellulose, sogar in die Micellen eindringt. S. E. Sheppard und P. T. Newsome[4]), welche die Sorption der Wasserdämpfe der Cellulose erforschten, kamen zu dem Schluß, daß bei dieser die Wasserbindung von freien Hydroxylgruppen des Cellulosemoleküls geschieht, d. h. von solchen, die an der Oberfläche des Moleküls sich darbieten. Wenn jedes Hydroxyl einer $C_6H_{10}O_5$-Gruppe frei zur Aufnahme eines Moleküls Wasser ist, so sollte auf diesem Weg die Cellulose 33,3% Wasser adsorbieren können, aus der einfachen Berechnung heraus:

$$\begin{array}{rl} C_6H_7O_2(OH)_3 & -\,3\,H_2O \\ 162 & 54 \\ 100 & X \end{array} \qquad X = \frac{54 \cdot 100}{162} = 33\tfrac{1}{3}.$$

Doch nimmt die natürliche Cellulose nur 16—18% Wasser auf und Hydrocellulose nur bis 23%. So wie die Adsorption des Hydroxylamins abhängt von der Oberfläche, so folgt aus den mitgeteilten Zahlen, daß die Oberfläche der Hydratcellulose fast 50% größer ist als die der natürlichen; aber nicht alle Hydroxylgruppen sind freie. Daraus scheint hervorzugehen, daß die Micellen der Hydratcellulose zur Vergrößerung der Form den Micellen natürlicher Cellulose überlegen sind. Wie das

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 128 (1935). — [2]) W. L. Hyden, Ind. Eng. Chem. **21**, 405 (1929). — [3]) Journ. of Soc. Dyers and Colourists **46**, 175 (1930). — [4]) Journ. Physical Chem. **34**, 1158 (1930).

Resultat des Wachstums der inneren Oberfläche, so soll das Verhältnis der beiden Hauptachsen in der Micelle der Hydratcellulose kleiner sein als das der natürlichen Cellulose. Dementsprechend unterliegt die Ansicht Herzogs den von Sheppard und Newsome entwickelten Sätzen. Die Hydratcellulosefilme, wie sie aus Viscose erhalten werden, nehmen beim Eintauchen in Wasser von 17—18° C bis zu 150% Wasser, aufs Gewicht berechnet, auf. Folglich ist die Hauptmenge Wasser, welche der Film aufgenommen hat, so entstanden, daß sich die Intermicellarräume damit angefüllt haben. Das Quellen der Filme wird von einer Vergrößerung der Zwischenräume nach allen drei Richtungen im senkrecht aufeinander gerichteten Sinne begleitet. Eine im Original einzusehende Tafel zeigt an neun verschiedenen Filmsorten Länge, Breite und Dicke nebst den Maßen des Aufquellens in Prozenten an, wobei in der Längsrichtung Quellungen von 0,5—2,4%, in der Querrichtung 2,5—11,8% und in der Dicke 40—107% beobachtet werden. Daran knüpft der Verfasser noch Bemerkungen, deren Einzelheiten gleichfalls im Original einzusehen sind. Es läßt sich also durch Messung der Quellung und Ermittlung des Orientierungsgrades der Micelle eine indirekte Ermittlung der relativen Micellgröße in brauchbaren Werten erreichen; eine technische Kontrolle der Filmprodukte kann in den dabei festgestellten linearen Änderungen der Filmgröße gefunden werden.

K. Fresenius.

Mikronachweis von Mineralfarben. Die III. Mitteilung von S. Augusti[1]) über einen systematischen Gang für den Mikronachweis der Mineralfarben behandelt gelbe Farben. Ein sehr kleines Farbstückchen wird auf einem Uhrglas mit 1—2 Tropfen verdünnter Salpetersäure behandelt und erwärmt:

I. Die Farbe löst sich in Salpetersäure ohne Gasentwicklung: A. Mit einem Farbkörnchen wird die Strychnin-Schwefelsäureprobe von S. Augusti[2]) angestellt. 1. Bei positivem Ausfall behandelt man ein Farbkörnchen mit Natronlauge. Es löst sich. Man säuert mit Essigsäure an: α) Gelbe Fällung: Chromgelb, welches durch bekannte Krystallfällungen und Tüpfelreaktionen bestätigt werden kann. β) Keine Fällung mit Essigsäure: Zinkgelb; entsprechend[3]) bestätigt. 2. Die Farbe ist unlöslich in Natronlauge: Baritgelb. Bestätigung: In einem Zentrifugenglas kocht man einige Farbkörnchen längere Zeit mit einigen Tropfen Sodalösung unter tropfenweisem Ersatz des Verdampfungsverlustes, läßt erkalten, zentrifugiert, gießt ab und wäscht den Rückstand mit destilliertem Wasser unter Zentrifugieren und Abgießen. Mit der Essigsäurelösung des Rückstandes stellt man die in Mitteilung I[1]) unter

---

[1]) Mikrochemie **19**, 230 (1936). S. Augusti, Mitt. I.: Mikrochemie **17**, 1 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 434 (1936). Mitt. II: Mikrochemie **17**, 344 (1935); vergl. diese Ztschrft. **108**, 123 (1937). — [2]) Annali Chim. Appl. **24**, 535 (1934). Mikrochemie **17**, 17 (1935); vergl. diese Ztschrft. **104**, 290 (1936). — [3]) Siehe Mitt. I bei Zinkweiß. Bereitung von $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ nach S. Augusti, Gazz. chim. Ital. **64**, 1, 33 (1934); vergl. diese Ztschrft. **104**, 285 (1936).

„Baritweiß" angegebenen Bariumnachweise an. B. Keine Färbung mit Strychninsulfatlösung. Ein Farbkörnchen wird auf Porzellan erhitzt: 1. Die Farbe verflüchtigt sich vollständig: Auripigment[1]). Bestätigung: a) nach F. Feigl[2]). b) Die Farbe löst sich in Natronlauge. 2. Die Farbe verflüchtigt sich nicht und wird rotbraun: Bleiglätte oder Massicot. Bestätigung: a) Bleinachweise wie unter „Chromgelb". b) Die Farbe macht Wasser, in dem sie fast unlöslich ist, schwach alkalisch; c) sie löst sich in Natronlauge, leicht in Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure.

II. Die Farbe löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas: Cadmiumgelb. Bestätigung: a) Bekannte Cadmium-Mikronachweise. b) Sulfitnachweis wie bei Lithopone, Mitteilung I, C. c) Unlöslich in Natronlauge. d) Beim Erhitzen auf Porzellanscherben wird die Farbe orange bis rostbraun, beim Erkalten wieder gelb.

III. Die Farbe ist in Salpetersäure fast unlöslich: Ockergelb. Bestätigung: a) Einige Farbkörnchen werden mit konz. Salzsäure gekocht, in der sie sich unter Hinterlassung eines Kieselsäurerückstandes teilweise lösen. 1 Tropfen der Lösung wird mit 1 Tropfen Wasser verdünnt und es werden damit a) bekannte Tüpfelreaktionen auf EisenIII angestellt. b) Die Farbe ist in Natronlauge unlöslich und wird c) beim Erhitzen auf Porzellan rot.

IV. Die Farbe löst sich nicht in Salpetersäure, wird aber darin orange: Neapelgelb. Bestätigung: a) Die Farbe löst sich in kochendem Königswasser. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser entsteht eine weiße, in Weinsäure lösliche Fällung (Antimon). Betupft man mit dem Filtrat ein mit Natriumsulfidlösung befeuchtetes Filtrierpapier, so erhält man einen schwarzen Fleck (BleiII). Die Farbe wird b) durch Natronlauge orange, c) beim Glühen auf dem Porzellanscherben braunrötlich. (Deutsche Zusammenfassung im Original.)

Die IV. Mitteilung von S. Augusti[3]) enthält einen Gang zum Mikronachweis roter, brauner und schwarzer Mineralfarben.

Rote Farben. Man versetzt ein Farbstückchen auf einem Uhrglas mit einigen Tropfen Salzsäure (1:1) und erhitzt zum Sieden: I. Die Farbe löst sich ohne Gasentwicklung. A. Positive Strychnin-Schwefelsäurereaktion (siehe oben S. 296 unter I): Chromrot. Bestätigungsproben: a) BleiII-Nachweis wie für Chromgelb (siehe oben unter IV). b) Die Farbe gibt mit Natronlauge eine gelbe Lösung, in der Essigsäure eine gelbe Fällung erzeugt. c) Beim Glühen auf Porzellan wird die Farbe braungelb. B. Keine Färbung mit Strychnin-Schwefelsäure: Mennige. Bestätigungen: a) Bleinachweis wie „Rot I, A, a". b) Die Farbe ist in Natronlauge unlöslich, c) in Salpetersäure teilweise löslich unter Hinterlassung eines braunen Rückstandes;

[1]) Schon diese Reaktion unterscheidet Auripigment von allen übrigen gelben Farben. – [2]) Tü. R., 2. Aufl., S. 182 (1935). – [3]) Mikrochemie 20, 65 (1936).

d) sie wird beim Glühen auf Porzellan gelb. II. Die Farbe ist in Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung löslich: Antimonzinnober. Bestätigungen: a) Tüpfeln der salzsauren Lösung auf Schwefelnatriumpapier, b) Sulfidnachweis wie bei Lithopone[1]); c) Natronlauge bewirkt Gelbfärbung; d) beim Glühen auf Porzellan schwärzt sich die Farbe und entwickelt weiße Dämpfe. III. Die Farbe löst sich in Salzsäure teilweise oder nur sehr wenig. Ein Farbkörnchen wird auf Porzellan geglüht: A. Die Farbe verflüchtigt sich ganz: Realgar. Bestätigungen: a) Nach F. Feigl[2]). b) Die Farbe löst sich z. T. in Natronlauge unter Abscheidung von metallischem Arsen. B. Die Farbe wird rostbraun: Englischrot, Eisenmennige, roter Ocker. Bestätigungen: a) Durch bekannte Tüpfelreaktionen der salzsauren Lösung auf EisenIII-Ion. Sind diese Reaktionen wenig deutlich, so wiederholt man sie nach Lösen eines Farbstückchens in kochender konz. Salzsäure und Verdünnen der Lösung mit einigen Tropfen Wasser: Englischrot löst sich fast vollständig, die beiden anderen Farben teilweise unter Hinterlassung von reichlicher Kieselsäure. b) Die Farbe ist in Natronlauge unlöslich. IV. Die Farbe ist in Salzsäure unlöslich und unveränderlich: Zinnober. Bestätigungen: a) Mercurikobaltorhodanid-[3]) und b) Diphenylcarbazidprobe nach Lösen je eines Farbkörnchens in Königswasser auf dem Objektträger, Eindampfen und Aufnehmen mit 1 Tropfen Wasser. c) Die Farbe ist unlöslich und unveränderlich in Natronlauge, d) sie verflüchtigt sich vollständig beim Glühen auf Porzellan.

Braune Farben. Ein Farbstückchen wird auf Porzellan geglüht. Die Farbe verbrennt unter Auftreten bituminös riechender Dämpfe und Hinterlassung eines geringen Rückstandes sehr wenig gefärbter leichter Asche: Kasseler (Kölner) Braun. Bestätigungen: a) Salzsäure bewirkt weder Lösung noch Farbänderung. b) Die Farbe löst sich zum Teil in Natronlauge zu einer kastanienbraunen Lösung, die beim Sättigen mit einer Säure einen braunen, flockigen Niederschlag gibt. II. Die Farbe verbrennt rückstandsfrei: Ruß-Bister[4]). Bestätigung: In Salzsäure unlöslich. III. Die Farbe brennt nicht. Man erwärmt ein Farbkörnchen mit einigen Tropfen konz. Salzsäure auf dem Uhrglas: A. Die Farbe löst sich vollkommen: Manganbister[4]). Bestätigungen: a) 1 Tropfen der salzsauren Lösung wird zur Trockne eingedampft, was nach Zusatz von 1 Tropfen Natronlauge wiederholt wird. Nun prüft man mit Strychnin-Schwefelsäure[5]). b) Soda-Salpeterschmelze. B. Teilweise löslich in Salzsäure. Der Rückstand ist Kieselsäure. Beim Erhitzen eines Farbkörnchens in einem Mikroglühröhrchen beobachtet man 1. einen Übergang von Braungelb in Rötlich: Terra di Siena. Bestätigungen: a) EisenIII-Tüpfelreaktionen mit der verdünnten salzsauren Farblösung. b) MnganII-

[1]) Mitt. I, Mikrochemie **17**, 7 (1935). — [2]) Tü. R., 2. Aufl., S. 182 (1935). — [3]) Siehe S. Augusti, Mitt. II, Mikrochemie **17**, 348, Abb. 7; Gazz. chim. ital. **64**, 33, 169 (1934); vergl. diese Ztschrft. **104**, 285 (1936). — [4]) Nur in Aquarellen. — [5]) S. Augusti, a. a. O.

Proben wie oben[1]). c) Die Farbe ist in Natronlauge unlöslich. 2. Die Farbe wird unter Entweichen von Wasser braunrot: Umbra. Bestätigungen: a) EisenIII- und ManganII-Reaktionen[2]) wie oben. b) Die Farbe ist in kochender Natronlauge fast unlöslich; die Lauge wird gelbbraun. 3. Die Farbe bleibt rötlichbraun oder ändert sich wenig. Man stellt mit einem Farbkörnchen die Probe von W. Crum[3]) an. α) Lebhaft rote Flüssigkeit: Calcinierte Umbra; sie gibt alle Umbrareaktionen. β) Schwache Färbung: Calcinierte Terra di Siena; sie gibt alle Terra di Siena-Reaktionen.

Schwarze Farben. Ein Farbkörnchen wird in einem Mikrotiegel geglüht. I. Die Farbe verbrennt nicht und bleibt unverändert: Graphit. Er wird weder von Salzsäure noch von Alkalilaugen angegriffen. II. Aschefreie Verbrennung: Kienruß. Wie „Schwarz I". III. Verbrennung mit Aschenrückstand: A. Geringe Menge weißlicher oder graulicher Asche, die in Salzsäure großenteils löslich ist: Pflanzliches Schwarz. B. Viel grauliche oder rostfarbene Asche, in Salzsäure fast unlöslich: Schiefergrau. C. Reichliche, weißliche Asche, löslich in Salzsäure: Tierisches Schwarz. (Im Original ist eine deutsche Zusammenfassung enthalten.) P. Haas.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Untersuchung pharmazeutischer Stoffe und Präparate. An einigen Beispielen zeigt A. Mosig[4]), daß sich auch die Röntgenstrahlen zur Untersuchung pharmazeutischer Materialien eignen. Zuerst zeigt Mosig an Querschnitten von zwei Sorten Rhabarberwurzel, daß die Strukturbilder dieser Drogenscheiben auf Röntgenphotographien deutlich die verschiedenen Gehalte an Mineralbestandteilen, sowie die Lagerung der Mineralstoffe in den Wurzelstücken sichtbar machen. An Röntgendiagrammen von reinem, japanischem Campher und synthetischem Campher wird die Gleichheit des physikalischen Zustandes dieser beiden krystallinischen Substanzen nachgewiesen. Auch die Röntgendiagramme vom roten und gelben Quecksilberoxyd beweisen, daß das letztere nicht — wie allgemein angenommen — ein amorphes Pulver darstellt, sondern ebenso wie das rote Oxyd krystallin ist. Solche Aufnahmen zeigen auch die kleineren Strukturunterschiede zwischen den beiden Oxyden, die sonst nicht dem Auge sichtbar gemacht werden können.

Über die chromatographische Adsorptionsanalyse in der Pharmazie veröffentlicht R. Franck[5]) eine neue Mitteilung. In den

---

[1]) Hier weniger deutlich. — [2]) Letztere sehr deutlich. — [3]) Ann. der Chem. u. Pharm. **55**, 219 (1845). Siehe auch J. Volhard, Ann. der Chem. **198**, 318 (insbes. S. 357, 362) (1879); vergl. diese Ztschrft. **60**, 24 (1921). — [4]) Pharm. Zentralhalle **77**, 629 (1936). — [5]) Arch. der Pharm. **275**, 125 (1937).

früheren Arbeiten[1]) ist mehr über die Arbeitsweise berichtet worden, während hier gezeigt wird, daß diese Art der Analyse sich auch zur Bestimmung der Identität, Reinheit und vorschriftsmäßigen Zubereitung von Galenicis gebrauchen läßt. Als Adsorptionsmittel benutzt Franck ein Aluminiumoxyd (reinst, wasserfrei von E. Merck), welches sich nach seiner Aktivierung mit 5%igem Kalkwasser auch zur Prüfung arzneilich verwendeter Farbstoffe eignet. Der Arbeit sind eine Abbildung und genaue Beschreibung der Apparatur sowie Chromatogramme verschiedener Farbstoffe, von Chlorophyll, Carotinoiden und galenischen Zubereitungen beigegeben.

Über die Prüfung des Präparates Spiritus russicus D A B VI, für welches das Arzneibuch keinerlei Prüfungsvorschriften und Kennzahlen angibt, berichtet B. Schwenke[2]). Er hat an fünf Handelspräparaten Dichte, Alkoholzahl, Siedepunkt des Destillats und das Aussehen mit selbst hergestellter Arzneibuchware verglichen. Außerdem hat Schwenke noch zwei Präparate hergestellt, wobei bei dem einen statt 75 Teilen nur 65 Teile Spiritus verwendet und zehn Teile einerseits durch eine erhöhte Äthermenge, andererseits durch Wasser ersetzt waren. Nach seinen Ergebnissen lassen sich als Kennzahlen folgende Werte festsetzen: Dichte bei 20^0: 0,866. Alkoholzahl: nicht unter 9,6. Siedepunkt des Destillats: nicht unter 75^0.

Bei der Bestimmung der Alkoholzahl ist noch zu erwähnen, daß 10 *ccm* des Spiritus mit 5 *ccm* Wasser vermischt werden; diese Mischung wird der Destillation im vorgeschriebenen Apparat unterworfen. Die Destillation ist sofort abzubrechen, sobald der erste getrübte Tropfen übergeht, wobei das Destillat ungefähr 10 *ccm* beträgt. Wegen des Gehalts des Präparates an anderen flüchtigen Stoffen sind die Bezeichnungen „Alkoholzahl" und „Siedepunkt des Destillats" nur als Sammelbegriffe zu verstehen. Auf diesem Wege lassen sich jedenfalls nicht vorschriftsmäßig hergestellte Präparate mit einiger Sicherheit erkennen.

Zum schnellen Nachweis des Quecksilbers im Mercuricyanid verwendet J. Golse[3]) das Kaliumjodid. In konzentrierten Lösungen des Mercuricyanids gelingt der Nachweis leicht, wenn man die Lösung etwas mit Schwefelsäure ansäuert. Bei verdünnteren Lösungen gelingt die Reaktion nicht sicher genug, da leicht ein zu großer Überschuß an Kaliumjodid den Nachweis verhindert, doch kann man die Fällung in solchen Fällen durch Zugabe von Antipyrin oder einem Alkaloid hervorrufen. Eine Lösung von 0,05 *g* Mercuricyanid in 5 *ccm* Wasser gibt noch nach Zugabe von 1 Tropfen 5%iger Kaliumjodidlösung, 1 *ccm* 20%iger Antipyrinlösung und 1—2 Tropfen 10%iger Schwefelsäure eine sehr deutliche Opalescenz durch das entstehende Kaliummercurijodid.

---

[1]) H. Valentin, Pharm. Ztg. **80**, 469 (1935); H. Valentin und R. Franck, Pharm. Ztg. **81**, 943 (1936). — [2]) Pharm. Zentralhalle **77**, 593 (1936). — [3]) Bull. soc. pharm. Bordeaux **66**, 206 (1928); durch Chem. Zentrbl. **100**, 2087 (1929).

Zur quantitativen Bestimmung von Benzophenon und Aceton verwenden G. W. Perkins und M. W. Edwards[1]) als Reagens 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

Zur Untersuchung von wasserfreiem Wollfett (Adeps lanae anhydr.) geben E. U. Abraham und W. H. Cockton[2]) einen Arbeitsgang an. Sie bestimmen das Glycerin durch Kochen von 10 *g* Wollfett mit 50 *ccm* Wasser, Filtrieren der heißen Flüssigkeit und Verdampfen des Filtrates. Zur Bestimmung der Chloride kocht man 1,0 *g* Lanolin mit 20 *ccm* 95%igem Alkohol, kühlt ab und filtriert. Das Filtrat darf mit 5 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Silbernitratlösung keine stärkere Trübung geben als diejenige, die man mit 0,5 *ccm* 0,02 n-Salzsäure, 20 *ccm* Alkohol und 5 Tropfen der alkoholischen Silbernitratlösung erhält. Ein in gleicher Weise bereitetes wäßriges Filtrat gibt mit Silbernitrat einen größeren, an Kalomel erinnernden Niederschlag, der aber in Benzol oder Äther löslich ist. Löst man 0,5 *g* Lanolin in 40 *ccm* absolutem Alkohol, so zeigt ein öliger, in Petroläther löslicher Rückstand die Gegenwart von Paraffin und Mineralöl an. Zur Bestimmung der Jodzahl muß man die Einwirkung der Lösungen bei einer Einwage von 1 *g* auf 5 Stdn. ausdehnen. Am besten eignet sich dazu die Methode nach L. W. Winkler. Zur Bestimmung der Verseifungszahl verseift man 1 *g* Lanolin 2,5 Stdn. unter schwachem Druck in einem Pyrexkolben mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge.

Zur quantitativen Bestimmung von Äthylvanillin gibt H. C. Lockwood[3]) ein Verfahren an, zu dessen Ausführung man nachfolgende Lösungen braucht. 1. Eine Lösung von 0,83 *ccm* Brom in 100 *ccm* Eisessig. 2. Eine Natriumthiosulfatlösung von 38,78 *g* Natriumthiosulfat im Liter (1 *ccm* dieser Lösung entspricht 0,0125 *g* Brom oder 0,01188 *g* Vanillin oder 0,01297 *g* Äthylvanillin). 3. Man benötigt zu jeder Bestimmung und zu jedem Kontrollversuch eine zugeschmolzene Ampulle mit einer Lösung von 3 *g* Kaliumjodid in 3 *ccm* Wasser.

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man eine genau gewogene Menge von etwa 0,5 *g* Äthylvanillin in eine Glasstöpselflasche von 400—600 *ccm* Inhalt und gibt 50 *ccm* der Bromlösung sowie die Ampulle in die Flasche. Nach vollständiger Lösung des Äthylvanillins schüttelt man die Flasche vorsichtig 1 Stde. lang im Dunkeln, wobei die Ampulle nicht zerbrechen darf. Man läßt noch 6 Stdn. im Dunkeln stehen, zerbricht dann die Ampulle durch heftiges Schütteln und titriert das Jod mit der Thiosulfatlösung. Ein Blindversuch erfordert 92—97 *ccm* der Thiosulfatlösung, während bei reinem Äthylvanillin 38,55 *ccm* davon verbraucht werden.

Einfacher und bequemer ist die Hydroxylamin-Methode nach J. Walther und nach A. H. Bennett[4]).

---

[1]) Americ. Journ. Pharm. **107**, 208 (1935); durch Schimmels Berichte **1936**, S. 152. — [2]) Chem. and Drugg. **114**, 420 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 3519 (1931). — [3]) Parfum. moderne **29**, 113 (1935); durch Schimmels Berichte 1936, S. 129. — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **82**, 391/392 (1930).

Die Acetylierungsmethode zur Bestimmung freier Alkohole von A. Verley und Bölsing[1]) haben R. Delaby, S. Sabetay und Breugnot[2]) nachgeprüft. Dabei konnten sie feststellen, daß die in Gegenwart von Pyridin durchgeführte Acetylierung auch in Gegenwart von tertiären Alkoholen, die nicht angegriffen werden, gute Ergebnisse liefert. Es wird dazu folgende Arbeitsweise vorgeschlagen: Man erhitzt 0,5—3,0 *g* des Öls mit genau 5 *ccm* einer Mischung von einem Teil Essigsäureanhydrid und zwei Teilen frisch destilliertem, wasserfreiem Pyridin unter Rückfluß $^1/_2$—1 Stde. auf dem Wasserbad in einem Kolben von 100 *ccm* Inhalt. Danach setzt man 50 *ccm* Wasser hinzu und erhitzt unter zeitweiligem Umschütteln noch 15 min. Man kühlt ab, bringt die Flüssigkeit in ein Becherglas von 250 *ccm*, wäscht Kühler und Kolben nach und titriert mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge gegen Phenolphthalein. Nebenbei wird ein Blindversuch ausgeführt. Primäre Alkohole, primäre Amine und Phenole werden hierbei in $^1/_2$—1 Stde. quantitativ, sekundäre Alkohole in 1 Stde. fast quantitativ acetyliert.

Ein ähnliches Verfahren benutzen D. M. Smith und W. M. D. Bryant[3]) zur raschen Bestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen. Sie acetylieren diese jedoch mit einer Mischung von Acetylchlorid und Pyridin.

Die quantitativen Extinktionskurven im Ultravioletten bestimmte K. Dijkstra[4]) in verschiedenen ätherischen Ölen, Riechstoffen und Fälschungsmitteln. Dijkstra benutzte dazu sehr verdünnte alkoholische Lösungen, so daß nicht mehr als 5,0—200 *mg* Material für jede Bestimmung verwendet wurden. Die Kurven ergaben einen Eindruck von der Art, Zusammensetzung und Güte der untersuchten Öle. Fälschungsmittel mit starker Absorption konnten in wenig absorbierenden Ölen gut erkannt werden. Ebenso gelang auch der Nachweis von wenig absorbierenden Fälschungsmitteln in stark absorbierenden Ölen, deren Absorption dann stark herabgesetzt wurde. Hinsichtlich der Ausführung der Messungen selbst wird auf die Originalarbeit verwiesen.

Zur Tüpfelreaktion auf Tannine hat J. H. Hoch[5]) 33 Reagenzien auf ihre Empfindlichkeit an verschiedenen wäßrigen Lösungen tanninhaltiger Stoffe geprüft. Als bestes Reagens erwies sich eine 5%ige Lösung von Ferrisulfat; die Grenzkonzentration der Tannine für die Reaktion mit diesem betrug $1:5 \times 10^4$. Dabei ergab sich auch, daß die Macerationszeiten der tanninhaltigen Drogen die Reaktion nicht beeinflussen; dagegen ist aber die Alterung der Tanninlösung von Bedeutung. Hoch empfiehlt folgendes Verfahren: Man maceriert 0,2 *g* der feingepulverten Droge mit 20 *ccm* Wasser mindestens 5 min unter wiederholtem Umrühren, filtriert, und stellt aus 1 *ccm* Filtrat die erforderliche Verdünnung

---

[1]) E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle, I, 3. Aufl., S. 731 (1931). — [2]) Bull. Sciences Pharmacol. 1935, Nr. 122; durch Schimmels Berichte 1936, S. 148. — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 61 (1935). — [4]) Schimmels Berichte 1936, S. 153. — [5]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 121 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3996 (1933).

mit Wasser her. Von dieser Verdünnung benutzt man dann kleine Mengen zur Tüpfelreaktion, indem man 1 Tropfen des Reagenses der Verdünnung zusetzt.

Einen Vorschlag zu einem Bestimmungsverfahren der starken und der milden Resorcinpaste der National Formulary gibt W. B. Baker[1]). Die starke Paste enthält 20% Resorcin und Zinkoxyd und die milde 10% Resorcin und 25% Zinkoxyd. Zur Bestimmung des Resorcins gibt man genau 1,0 *g* Paste in einen Kolben von 250 *ccm* und schüttelt die Einwage nacheinander mit je 40, 15 und 15 *ccm* heißem Wasser kräftig durch und dekantiert jedesmal das Wasser durch ein feuchtes Filter. Dann wäscht man mit heißem Wasser nach, bis das Filtrat 100 *ccm* beträgt. Von diesem Filtrat gibt man 40 *ccm* in einen 500 *ccm* fassenden Kolben mit Glasstopfen, setzt 50 *ccm* einer 0,1 n-Bromlösung, 50 *ccm* Wasser und 5 *ccm* 35—38%ige Salzsäure hinzu, verschließt den Kolben und schüttelt gut durch. Man läßt 1 min stehen und setzt noch 20 *ccm* Wasser und 5 *ccm* 20%ige Kaliumjodidlösung hinzu. Nach 5 min langem Stehen titriert man mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. 1 *ccm* der 0,1 n-Bromlösung entsprechen 1,835 *mg* Resorcin. Die Bromlösung stellt man nach J. C. Bauer[2]) durch Lösen von 2,7837 *g* Kaliumbromat und 50 *g* Kaliumbromid zum Liter her und stellt sie nach Zugabe von Kaliumjodid gegen 0,1 n-Thiosulfatlösung ein.

Zur Bestimmung des Zinkoxyds verascht man das zur Resorcinbestimmung benutzte Filter mit Inhalt, löst die Asche in überschüssiger n-Schwefelsäure und titriert mit n-Lauge gegen Methylorange. 1 *ccm* n-Schwefelsäure = 40,69 *mg* Zinkoxyd. W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. Klockmann.

Bestimmung von Chloriden in sehr kleinen Mengen Blut und Harn. Hierfür hat S. Mihaéloff[3]) das Verfahren der Leitfähigkeitstitration vorgeschlagen, worüber z. T. schon in anderem Zusammenhang berichtet worden ist[4]). Von klinisch-analytischen Gesichtspunkten ist in erster Linie der Vorteil des äußerst geringen Materialbedarfs hervorzuheben, dessen Bedeutung, z. B. bezüglich der Entnahme von Blutproben oder etwa zur Durchführung größerer Versuchsreihen, klar vor Augen liegt. Wesentlich ist auch die trotzdem hohe Analysengenauigkeit, die der der gebräuchlichen Makrobestimmungen mindestens gleichkommt. Bei Harnanalysen erübrigt sich ein Verglühen der hochmolekularen und kolloiden Begleitstoffe, die z. B. beim Titrieren nach Volhard und Mohr die Resultate ungünstig beeinflussen können. Überdies scheint die Leit-

[1]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 25 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2438 (1933). — [2]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **21**, 244 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**. I, 822 (1933). — [3]) Bull. soc. chim. de France [5] **3**, 2398 (1936). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **112**, 194 (1938).

fähigkeitstitration auch gleichmäßigere Werte zu liefern. Ein Moment, das gerade für Anstaltslaboratorien nicht übersehen werden darf, ist die relativ einfache Bedienung von Leitfähigkeitsgeräten, die nach Erfahrungen des Verfassers auch von weniger geschulten Kräften zuverlässige Ergebnisse erwarten läßt. — Eine Reihe von Analysenzahlen berührt im wesentlichen die medizinische Seite. Es darf in dieser Hinsicht auf die Originalarbeit verwiesen werden. R. Klockmann.

Über die laufende Bestimmung kleiner Wassermengen.

Von

Kurt Fischbeck und Ernst Eckert.

[Eingegangen am 4. März 1938.]

Um den zeitlichen Verlauf von Reduktionsvorgängen verfolgen zu können, haben wir eine neue Bestimmungsmethode für kleine Wassermengen ausgearbeitet, die auch in anderen Fällen brauchbar sein wird. Für uns kam es darauf an, die auftretenden Wassermengen im Augenblick ihrer Entstehung zu erfassen. Dazu eignen sich die bisher bekannten Methoden nicht, weil sie entweder eine sichere Ablesung nur in größeren Zeitabständen gestatten, oder nur die Wasserdampf*konzentration* der Abgase und nicht die innerhalb der Versuchsdauer entwickelte Wasser*menge* erkennen lassen. Für den beabsichtigten Zweck kam also nur eine „chemische" Methode in Betracht, bei der das Wasser mit reaktionsfähigen Stoffen wie Calciumcarbid und dergleichen zu andern, titrimetrisch faßbaren Stoffen umgesetzt wird. Die am besten durchgearbeitete Methode dieser Art stammt von J. Lindner[1]). Aber auch sie eignet sich für den gewünschten Zweck nicht, da der bei der Umsetzung des Wassers mit dem von Lindner erprobten Chlornaphthyl-oxychlorphosphin gebildete Chlorwasserstoff teilweise in der Schmelze des Chlorides gelöst bleibt, aus der er erst nach längerer Zeit quantitativ durch das Trägergas entfernt wird; dadurch werden aber die in jedem Augenblick entstehenden Wassermengen der Messung zeitlich nicht im richtigen Verhältnis zugeführt.

Es galt also einen anderen Stoff zu finden, der sich mit sehr geringen Wassermengen schnell und quantitativ zu einem leicht und kontinuierlich meßbaren Stoff umsetzt und der im Reaktionssystem keine flüssige Phase bildet, um eine Auflösung des zu messenden Stoffes darin zu vermeiden. Es kamen in erster Linie Chloride in Frage, die mit Wasser Chlorwasserstoff entwickeln, der titrimetrisch einfach zu fassen ist. Diese Bedingungen werden vom Aluminiumchloriddampf erfüllt. Lindner hat bei seinen Untersuchungen Aluminiumchlorid-Doppelverbindungen in Betracht gezogen. Er hat sie aber als ungeeignet bezeichnet, da das zu messende Wasser mit dem Aluminiumchlorid und dem Reaktionsprodukt Aluminiumoxyd beständige Hydrate bildet, so daß eine quantitative Umsetzung des Wassers zu Chlorwasserstoff nicht erfolgt.

[1]) Diese Ztschrft. **66**, 305 (1925).

Wasserfreies Aluminiumchlorid reagiert an feuchter Luft zunächst unter Bildung von Chlorwasserstoff, überzieht sich dann aber mit einer schützenden Schicht von Aluminiumoxyd- und Aluminiumchloridhydrat, so daß die Einwirkung zum Stillstand kommt. Bei höherer Temperatur bildet sich aber kein Hydrat des Aluminiumchlorids mehr und ebenso kann dadurch eine Bildung von Aluminiumoxydhydraten von vornherein vermieden werden, wie folgende Entwässerungstabelle zeigt[1]):

Temperatur	Aluminiumoxydhydrat
170°	$Al_2O_3 . 3 H_2O$
200° (20 Stdn.)	$Al_2O_3 . 2 H_2O$
300°	$Al_2O_3 . 1 H_2O$
320°	Wasserverlust noch weiter

Eine Umsetzung des Wassers mit wasserfreiem Aluminiumchlorid bei höheren Temperaturen schließt also die von Lindner erwogenen Nachteile zum großen Teil aus. Um die Möglichkeit einer Hydratbildung vollkommen zu verhindern, haben wir die Umsetzung des Wassers mit dem Aluminiumchlorid in der Gasphase bei 450° C durchgeführt.

Das Aluminiumchlorid eignet sich für diesen Zweck besonders gut, da sein Übergang vom festen Zustand zur Gasphase ohne flüssige Zwischenstufe verläuft. Diese günstige Eigenschaft schließt also den bei Messungen der Reduktionsgeschwindigkeit so wesentlichen Nachteil des Lindnerschen Verfahrens, die teilweise Lösung des gebildeten Chlorwasserstoffs in einer Flüssigkeit, aus. Eine Adsorption des Chlorwasserstoffs durch Aluminiumoxyd war bei hoher Temperatur nicht zu befürchten, ebensowenig eine Bindung an Aluminiumchlorid[2]). So ist es möglich, die dem Reduktionswasser äquivalente Chlorwasserstoffmenge sofort der Messung zuzuführen, was die Voraussetzung der geplanten kontinuierlichen Erfassung kleiner Wassermengen bildet.

Prinzip der Methode.

Um die Möglichkeit einer Wasserbestimmung auf diesem Wege zu prüfen, haben wir zwei Wasserstoffströme verwendet, den einen als Trägergas für den Aluminiumchloriddampf, den anderen für bekannte Wassermengen. Das Wasser wird dem betreffenden Wasserstoffstrom in geeigneter Weise zugeführt. Aluminiumchlorid muß gegenüber dem Wasser immer nach den stöchiometrischen Umsatzverhältnissen im Überschuß vorhanden sein. Um die nötige Konzentration des Aluminiumchloriddampfes zu erhalten, wurde der betreffende Wasserstoff-

[1]) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., 35 B, S. 114 (1933). — [2]) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., 35 B, S. 191 (1933).

strom über festes Aluminiumchlorid geleitet, das auf der dem gewünschten Dampfdruck entsprechenden Temperatur gehalten wurde. Diese lag bei unseren Versuchen bei etwa 145° C.

Die beiden Gasströme vereinigen sich in einem auf 450° C erhitzten Raum, in dem die Umsetzung des Wassers zu einer äquivalenten Menge Chlorwasserstoff erfolgt:

$$3\,H_2O + 2\,AlCl_3 = Al_2O_3 + 6\,HCl.$$

Der Chlorwasserstoff wird durch die vereinigten Wasserstoffströme der Messung durch Titration mittels 0,1 n-Natriumcarbonatlösung und Methylrot als Indikator zugeführt.

Das überschüssige Aluminiumchlorid passiert unverändert die heiße Reaktionszone und schlägt sich hinter dem Ofen an den kalten Wänden des Rohres wieder nieder. Ein geringer, dem Dampfdruck bei Raumtemperatur entsprechender Teil des Aluminiumchlorids wird von dem Trägergas zusammen mit dem Chlorwasserstoff weiter mitgeführt. Außerdem wird bei der Temperatur des Reaktionsraumes ein geringer Anteil des Aluminiumchlorids reduziert, wobei Chlorwasserstoff entsteht. Eine dritte Fehlerquelle kann auftreten, wenn der verwendete Wasserstoff nicht völlig trocken ist.

Alle diese Umstände zusammen führen zu einer dauernden geringen Entwicklung von Chlorwasserstoff, der nicht aus der zu messenden Wassermenge stammt. Bei konstanter Temperatur der Apparatur und bei konstanten Strömungsgeschwindigkeiten des Wasserstoffs ist diese zusätzliche, je Zeiteinheit entwickelte Chlorwasserstoffmenge konstant. Sie muß vor der Ausführung einer Wasserbestimmung ermittelt werden, indem man mit Hilfe einer Stoppuhr die Zeit mißt, in der gerade in 1 *ccm* mit Methylrot versetzter 0,1 n-Natriumcarbonatlösung durch den Gasstrom der Farbumschlag von Gelb nach Rot eintritt. Diese Zeit beträgt durchschnittlich 40—50 min gegenüber einer Titrationszeit von 1—2 min bei Zusatz geringer Wassermengen und wird im folgenden als Leerlaufzeit bezeichnet. Bei einer Wasserbestimmung wird von der insgesamt verbrauchten Titrierlösung so viel abgezogen, als der zusätzlichen Chlorwasserstoffmenge während der Versuchsdauer entspricht. Dadurch ist es möglich, die Chlorwasserstoffmenge zu errechnen, die allein durch das zu messende Wasser entstanden ist.

Bringt man in die mit trockenem Wasserstoff beschickte Apparatur kleine Mengen von Wasser, so wird die Farbumschlagzeit je *ccm* je nach der Menge des zugesetzten Wassers stark herabgesetzt. Die Wirkung setzt sofort ein. Arbeitet man wieder mit trockenem Wasserstoff, so steigt die gemessene Zeit gleich wieder auf die auch vorher beim Leerlauf ermittelte Leerlaufzeit.

Mit Hilfe dieser Methode ist es also möglich, eine sich ändernde Wasserentwicklung, wie z. B. bei einer Reduktion mittels Wasserstoffs,

kontinuierlich zu verfolgen, da ja die Ablesungen in beliebig kleinen Zeitabständen durchgeführt werden können.

Ein Versuch zerfällt somit in drei Abschnitte: Erstens in die Einlaufzeit, während welcher der konstante Gang bestimmt wird, zweitens in die eigentliche Wasserbestimmung und drittens in die Nachperiode bis zum Wiedererreichen der anfangs bestimmten Leerlaufzeit. Während dieser drei Abschnitte, d. h. während der ganzen Versuchszeit müssen die zwei Wasserstoffströme vollkommen konstant sein.

Versuchsanordnung.

Die Apparatur zeigen die Abbildungen 22, 23 und 24. Der Wasserstoff wird einer Bombe (B) mit sauber arbeitendem Reduzierventil entnommen.

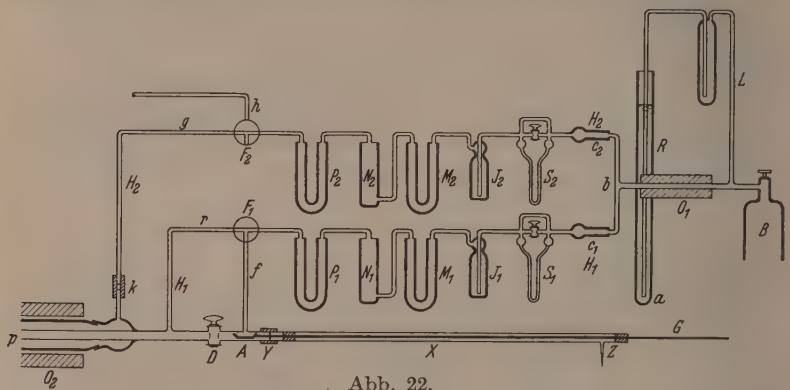


Abb. 22.
Zuführungen für Gas und Probe.

Es ist unerläßlich, Sauerstoffspuren zu entfernen, da die Apparatur auf alle Substanzen, die freien oder gebundenen Sauerstoff enthalten, anspricht. Daher wird der Wasserstoff zuerst in dem auf 500° geheizten Ofen (O_1) über fein verteiltes Kupfer auf Asbestwolle geleitet.

Der den Ofen verlassende feuchte Wasserstoff verzweigt sich bei b in zwei selbständige Ströme, von denen jeder der Messung und Trocknung zugeführt wird. Zuerst durchläuft jeder Strom für sich ein Calciumchloridrohr (C_1 und C_2) zur Vortrocknung mit anschließendem Strömungsmesser (S_1 und S_2). Die Wasserstoffströme werden dann in gleicher Weise durch zwei Trockenapparate mit konz. Schwefelsäure (J_1 und J_2), Calciumchlorid (M_1 und M_2), Natriumhydroxyd (N_1 und N_2) und zuletzt mit Phosphorpentoxyd auf Tonscherben (P_1 und P_2) scharf getrocknet. Dann folgt je ein Feinregulierhahn mit je drei Wegen (F_1 und F_2), der es erlaubt, die Strömungsgeschwindigkeit auf bestimmte Werte einzustellen.

Eine definierte Leerlaufzeit hängt von der Konstanz der Strömungen ab. Diese wird mittels einer Abzweigung (L) erreicht, die in ein unten

offenes Rohr führt, das etwa 80 *cm* tief in das Wasserrohr (R) eintaucht. Man stellt das Reduzierventil so ein, daß bei a langsam Wasserstoffblasen hervortreten. Dadurch ist das Druckgefälle des Wasserstoffs in der Apparatur festgelegt. Über g tritt der eine Wasserstoffstrom (H_2) in ein 3 *cm* weites, durch einen elektrischen Ofen (O_2) auf 145° C geheiztes Rohr (Abb. 23), in dem sich festes Aluminiumchlorid befindet, und gelangt mit dessen Dampf beladen in die Reaktionszone (U), die durch den Ofen (O_3) auf 450° C gehalten wird. Zu gleicher Zeit tritt der andere Wasserstoffstrom (H_1), dem bekannte Wassermengen zugesetzt werden,

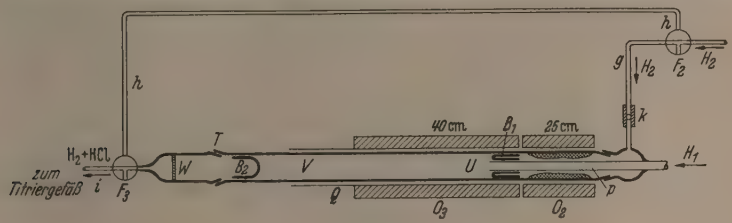


Abb. 23.
Sättigungs-Reaktionsraum.

durch das Rohr (p) vorgewärmt, ebenfalls in die Reaktionszone (U) ein, wo das Wasser mit dem Aluminiumchloriddampf in Reaktion tritt. Das Aluminiumoxyd schlägt sich an den Wänden nieder.

Um zu vermeiden, daß durch Konvektionsströme Wasser zu dem festen Aluminiumchlorid gelangt und Aluminiumchloridhydrate bildet, ist am Ende des Rohres p ein Füllkörper B_1 eingesetzt.

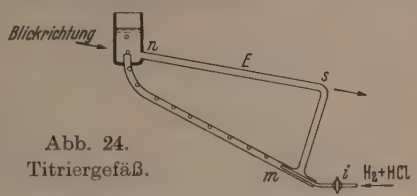


Abb. 24.
Titriergefäß.

Während eines Versuchs häuft sich das durch den Reaktionsraum unverändert hindurchgegangene, überschüssige Aluminiumchlorid hinter dem Ofen (O_3) in der kalten Zone an. Damit sich dadurch nicht das Rohr verstopft, ist am Ofen (O_3) ein Metallrohr (Q) als Verlängerung angeschlossen. Dadurch verteilt sich der Aluminiumchloridniederschlag auf eine Strecke von 20—30 *cm* hinter dem Ofen. Schwebende Teilchen werden in einem 60 *cm* langen Ansatzrohr W[1]) niedergeschlagen, das am Ende eine Glasfritteplatte als Filter trägt. Eine Füllung mit Glaswolle hat sich nicht bewährt, da sie Chlorwasserstoff absorbiert. Der Chlorwasserstoff wird nun durch die vereinigten Wasserstoffströme der Titration zugeführt.

Das Titriergefäß (Abb. 24) ist so konstruiert, daß beim Einleiten von Wasserstoff ein dauernder, durch das Aufsteigen der Wasserstoffblasen

[1]) In der Abbildung verkürzt wiedergegeben.

aus der Glasspitze (m) bedingter schneller Kreislauf entsteht. Zur Titration der Salzsäure wurden 0,1 n-Natriumcarbonatlösung und Methylrot verwendet. Der Umschlagspunkt braucht nicht mit dem Neutralpunkt zusammenzufallen, er muß nur immer bei demselben p_H-Wert eintreten. Den Umschlag von Gelb nach Rot kann man durch das gerade Stück E des Kreislaufes in der Längsrichtung von (n) nach (s) sehr genau beobachten.

Eine Füllung der Apparatur mit Aluminiumchlorid geschieht in folgender Weise: Während der Wasserstoff durch (k) und (V) strömt, wird der Schliff (T) gelöst, der Füllkörper (B_2) entfernt und das Aluminiumchlorid in das Rohr (V) eingefüllt. Nach Wiedereinsetzen des Füllkörpers (B_2) und des Schliffs (T) wird eine Verbindung von (h) und (W) hergestellt[1]), bei (k) die Verbindung gelöst und der Wasserstoff auf das Rohr (h) umgestellt; dann wird sublimiert. Es hinterbleibt ein ziemlich großer Rückstand, der entfernt wird. Entsprechend wird nach jedem Versuch das hinter dem Ofen (O_3) abgesetzte Aluminiumchlorid wieder in den erkalteten Ofen (O_2) zurücksublimiert.

Zur Prüfung der Apparatur werden dem Wasserstoffstrom (H_1) bekannte Wassermengen zugeführt. Durch die Schleuse (A) wird die wasserhaltige Substanz von Luftsauerstoff befreit. Mit einem langen Glasstab wird sie dann aus der Schleuse in die heiße Zone oder auch direkt in die Reaktionszone gebracht.

Der Substanzraum (A) ist bei (Y) mit dem einen Glasstab (G) enthaltenden Einführungsrohr durch ein Stückchen Gummischlauch abgedichtet und enthält an der Verbindungsstelle als Führung für den Glasstab einen cylindrischen, durchbohrten Korken, so daß ersterer leicht hindurchgleiten kann. Am anderen Ende ist das Rohr (X) durch einen für den Glasstab durchbohrten Gummistopfen gut abgedichtet. Etwas Vaseline erleichtert das Gleiten.

Zu Beginn der Einlaufzeit trennt man für einen Augenblick (A) von (X) bei geschlossenem Hahn (D), schiebt das auf den Glasstab aufgesteckte Platinschiff mit der eingewogenen Substanz in (A) hinein und dichtet wieder bei (Y). Nun stellt man Hahn (F_1) um, so daß der Strom (H_1) zu einem kleinen Teil auch in Richtung (f) strömen kann und über (Y) durch die Capillare (Z) entweicht. Es entsteht dadurch in Richtung von (A) nach (Z) ein durch die Capillare bedingter sehr geringer, aber stetiger Wasserstoffstrom, der die mit der Substanz eingeführte Luft entfernt und den Teil des Glasstabes, der beim Einführen der Substanz in die Apparatur gelangt, vollkommen trocknet, was unerläßlich ist. Dieser geringe Gasstrom bleibt während der ganzen Versuchsdauer gleich.

[1]) Der Dreiweghahn (F_3) wurde bisher noch nicht verwendet, statt dessen wurden die Rohre (i) und (h) nach Bedarf von Hand an (W) angeschlossen.

Ist währenddessen die Einlaufzeit beendet, und die Leerlaufzeit gemessen, öffnet man Hahn (D) und schiebt die Substanz langsam in die warme Zone des Rohres (p) ein, so daß eine langsame Wasserabgabe eintritt. Ist alles Wasser umgesetzt, so stellt sich in der Nachperiode sofort die anfängliche Leerlaufzeit ein, und damit ist die Bestimmung beendet. Aus der Menge des verbrauchten Natriumcarbonats, der gesamten Versuchszeit und der Leerlaufzeit kann die Wassermenge berechnet werden.

Zur Kontrolle der Versuchsanordnung wurde Kupfersulfat-Pentahydrat verwendet, dessen Wasserdampfdruck niedrig genug ist, um Wasserverluste in der Zeit zwischen Wägung und Versuch zu vermeiden. Die Entwässerung wurde nur teilweise durchgeführt. Nach dem Versuch wurde das Kupfersulfathydrat zurückgewogen und dadurch die abgegebene Wassermenge erkannt.

An Hand eines Versuchs soll der ganze Vorgang ausführlich beschrieben werden: Man gibt in das Titriergefäß zum Absorptionswasser immer 0,25 *ccm* 0,1 n-Natriumcarbonatlösung und mißt die Zeit bis zum Umschlag:

Zugabe 0,1 n-Na_2CO_3-Lösung *ccm*	Fortlaufende Stoppuhrzeit in Minuten	Zeit in Minuten von Zugabe zu Zugabe
0,00 — 0,25 = 0,25	8	8
0,25 — 0,50 = 0,25	17	9
0,50 — 0,75 = 0,25	29	12
0,75 — 1,00 = 0,25	41	12
1,00 — 1,25 = 0,25	53	12
Die Leerlaufzeit ist erreicht; sie beträgt je *ccm* 4×12 = 48 min. Nun wird die Substanz langsam in die warme Zone eingeführt:		
1,25 — 1,50 = 0,25	57	4
1,50 — 2,00 = 0,50	58	1
2,00 — 5,00 = 3,00	62	4
5,00 — 6,00 = 1,00	64	2
6,00 — 7,00 = 1,00	69	5
Das Platinschiff mit der Substanz wird weiter in die heiße Zone gebracht:		
7,00 — 8,00 = 1,00	71	2
8,00 — 10,00 = 2,00	72	1
Die Substanz wird herausgenommen:		
10,00 — 10,50 = 0,50	73	1
10,50 — 10,75 = 0,25	81	8
10,75 — 11,00 = 0,25	93	12
11,00 — 11,25 = 0,25	105	12

Die Leerlaufzeit von 48 min je *ccm* hat sich wieder eingestellt. Die gesamte Versuchsdauer wird von der Einstellung der Leerlaufzeit am Anfang des Versuchs bis zur Einstellung der Leerlaufzeit nach der Messung berechnet, wie in unserem Fall z. B. von 41 min bis 105 min; das ergibt eine Versuchsdauer von 105 — 41 = 64 min. Während dieser Zeit wurde an Natriumcarbonatlösung von 1,00— 11,25 *ccm* titriert, das sind 10,25 *ccm*. Von dieser Menge muß nun noch die der Leerlaufzeit entsprechende Menge während der 64 min abgezogen werden, also 64:48 = 1,33 *ccm*. Man erhält dadurch die Zahl der Kubikzentimeter 0,1 n-Natriumcarbonatlösung, die allein auf das eingeführte Wasser entfällt:

$$10{,}25 - 1{,}33 = 8{,}92 \text{ ccm}.$$

Nach der Umsatzgleichung

$$3\,H_2O + 2\,AlCl_3 = 6\,HCl + Al_2O_3$$

und aus der Titrationsgleichung

$$Na_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2CO_3$$

errechnen sich für 1 *ccm* 0,1 n-Natriumcarbonatlösung 0,90 *mg* Wasser. Wir erhalten also auf Grund der Bestimmung 8,92 . 0,90 = 8,03 *mg* Wasser. Die durch Zurückwägen des Kupfersulfats berechnete Menge Wasser betrug 8,1 *mg*.

Durch Vergleich der zugegebenen Kubikzentimeter Natriumcarbonatlösung mit der Umschlagszeit ist ersichtlich, wie schnell die Apparatur auf wechselnde Mengen von eingebrachtem Wasser reagiert, was die Voraussetzung für Reduktionsgeschwindigkeitsmessungen ist.

Durch Wägung berechnetes Wasser *mg*	Durch Titration gefundenes Wasser *mg*
8,1	8,03
5,6	5,53
8,2	8,17
7,5	7,35

Bei der Durchführung einer gewöhnlichen Wasserbestimmung wird man natürlich nicht die vielen Zwischenzeiten berücksichtigen, sondern nur die insgesamt verbrauchte Kubikzentimeterzahl der Carbonatlösung während der ganzen Versuchsdauer.

Die Tabelle zeigt, daß die gefundenen Wasserwerte mit den berechneten gut übereinstimmen.

Sauerstoffbestimmung.

Da es sich gezeigt hatte, wie stark die Versuchsanordnung auf Sauerstoff anspricht, wurde auch versucht, eine direkte Sauerstoffbestimmung organischer Substanzen damit durchzuführen. An Stelle der wasserhaltigen Proben wurden abgewogene Mengen von Phenol, Benzoesäure, Rohrzucker und als Blindprobe Naphthalin in der beschriebenen Weise so weit in die Apparatur eingeführt, daß eine langsame Destillation einsetzte. Die Versuche mit Phenol ergaben regelmäßig die Hälfte des berechneten Sauerstoffs. Eigentlich sollte 1 Sauerstoffatom 2 Moleküle

Chlorwasserstoff frei machen; es zeigte sich aber, daß bei 450° C organische Aluminiumverbindungen entstanden und dabei nur 1 Molekül Chlorwasserstoff in Freiheit trat. Versuche mit Benzoesäure und Benzophenon ergaben ungefähr $^1/_3$ des berechneten Sauerstoffgehaltes, während Rohrzucker $^2/_3$ ergab. Naphthalin zeigte, wie zu erwarten war, überhaupt keine Chlorwasserstoffbildung, trat aber mit dem Aluminiumchlorid in Reaktion. Es scheint, daß die Temperatur beim Umsatz der organischen Substanzen mit dem Aluminiumchloriddampf eine bedeutende Rolle spielt.

Für die Überlassung reinsten Wasserstoffs danken wir der I. G. Farbenindustrie A. G.

Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode. I.

Von

L. Szebellédy und Z. Somogyi.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Pázmány-Péter-Universität, Budapest. (Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 26. Februar 1938.]

Die Herstellung von Maßlösungen von absolut genauer Konzentration ist unmöglich und in der Praxis ist auch die Herstellung von Maßlösungen mit einem Titer möglichster Genauigkeit in den meisten Fällen mit Schwierigkeiten verbunden.

Die Darstellung höchst genauer Maßflüssigkeiten ist am einfachsten, wenn wir diese aus einem Grundstoff mit gut definierten Eigenschaften darstellen. In diesem Fall wird der den notwendigen Bedingungen entsprechend vorbereitete und sorgfältig gewogene Grundstoff gelöst und bis auf das gewünschte Volumen bezw. Gewicht verdünnt.

Auf diese Art gelangen wir also auf verhältnismäßig kurzem Wege zu den Maßflüssigkeiten mit möglichst genau bekanntem Titer. Natürlich ist auch die so erhaltene Maßflüssigkeit nicht absolut genau. In diesem Fall liegt die Fehlerquelle in der Voraussetzung, daß das angewendete Präparat 100%ig ist. Diese Annahme entspricht jedoch niemals der Wirklichkeit. Die Ungewißheit wird noch dadurch sehr erheblich gesteigert, daß es zweifelhaft ist, ob die Zusammensetzung des gegebenen Präparates dem theoretischen Wert in so hohem Maße sich annähert, wie dies im allergünstigsten Fall zu erreichen ist.

Von den Grundstoffen mit allen oben erwähnten guten Eigenschaften stehen uns nur sehr wenige zur Verfügung.

Wird die Maßflüssigkeit nicht aus einem Grundstoff hergestellt, so muß der Titer nach ihrer Herstellung und nach den Eigenschaften des

Stoffes gegebenenfalls in bestimmten Zeitabständen auf eine aus einer der Ursubstanzen dargestellte Maßlösung gestellt werden.

Es ist klar, daß man den Titer der nach dem letztgenannten Verfahren hergestellten Maßflüssigkeiten nicht einmal mit solcher Genauigkeit kennt, wie den Titer der unmittelbar aus der Ursubstanz dargestellten Maßflüssigkeiten, da im Rahmen der zur Titerbestimmung angewendeten analytischen Reaktion sich Gelegenheit zu neuen Fehlermöglichkeiten bietet.

Eine der wichtigsten Fehlerquellen der Maßanalyse ist daher, daß die Konzentration der angewendeten Maßflüssigkeiten nicht mit absoluter Genauigkeit bekannt ist; der so begangene Fehler ist in den meisten Fällen dominierend, so daß durch die Beseitigung dieses Fehlers die Genauigkeit des Verfahrens in hohem Maße gesteigert werden kann.

Es bedarf demnach der Einführung einer Präzisionsmeßmethode, welche die Kontrolle der Titer der Maßlösungen ohne Anwendung von Grundstoffen ermöglicht.

Im folgenden werden wir eine quantitative analytische Meßmethode beschreiben, welche die Anwendung von vergleichenden Grundstoffen und Maßflüssigkeiten ausschaltet.

Die coulometrische Analyse.

Das Faradaygesetz besagt, daß die Gewichtsmengen verschiedener Stoffe, die durch eine gegebene Elektrizitätsmenge abgeschieden werden, sich zueinander verhalten wie die chemischen Äquivalentgewichte der Stoffe.

Ferner ist bekannt, daß zur Abscheidung von 1 Gramm-Äquivalent Silber genauen Messungen gemäß die Strommenge von 96494 Coulomb erforderlich ist[1]).

Das erwähnte Faradaygesetz besagt daher auch, daß dieselbe Elektrizitätsmenge, also 96494 Coulomb, zur Abscheidung je eines Grammäquivalentes der verschiedenen Stoffe erforderlich ist.

Unter Normallösung versteht man eine Lösung, die im Liter 1 Grammäquivalent der betreffenden Substanz gelöst enthält. Ist die Normallösung ein Elektrolyt, d. h. enthält sie infolge elektrolytischer Dissoziation Ionen, so wird 1 Liter davon unter angemessenen Umständen genau 1 Grammäquivalent Ionen liefern. Zur Abscheidung eines Grammäquivalents ist immer dieselbe Elektrizitätsmenge von 96494 Coulomb erforderlich.

In anderer Formulierung kann gesagt werden, daß ein Elektrolyt als Normallösung betrachtet wird, wenn zur elektrolytischen Zersetzung von einem Liter 96494 Coulomb erfordert werden.

---

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., II, S. 799 (1923).

Wenn ferner in einem Stromkreis zwei Elektroden, die in einen Elektrolyten eintauchen, und ein Strommengenmesser eingeschaltet sind, so kann auf Grund dieser Betrachtungen nach vollkommener Elektrolyse der Lösung durch die vom Strommengenmesser gemessene Strommenge auf die Konzentration der elektrolysierten Lösung geschlossen werden.

Die quantitative analytische Meßmethode, die sich auf das genannte Gesetz und die erwähnten Prinzipien gründet, wird durch die Ausarbeitung der folgenden hauptsächlichen Teilfragen aufgebaut werden können:

1. Die Ermittelung der Bedingungen des quantitativen Verlaufes der Elektrolyse entsprechend den Faradayschen quantitativen Gesetzen.
2. Der Nachweis des Endpunktes der Elektrolyse.
3. Die Bestimmung der zur Elektrolyse verbrauchten Elektrizitätsmenge.

Die Ermittelung der Bedingungen des quantitativen Verlaufes der Elektrolyse entsprechend den Faradayschen quantitativen Gesetzen.

Die Ionen des Elektrolyten bewegen sich während der Elektrolyse auf Einwirkung des Stromes ihrer Ladung entsprechend in der Richtung der Anode bezw. Kathode, verlieren an den Elektroden infolge des primären Vorganges ihre Ladung und zeigen die Eigenschaften des Elements in freiem Zustand.

Den primären Vorgängen folgen oft die sekundären, indem die an den Elektroden sich abscheidenden Ionen mit dem Lösungsmittel, mit dem Elektrolyten oder in gewissen Fällen mit dem Stoff der Elektrode in Reaktion treten, wodurch als Resultat dieser Vorgänge in der Umgebung der Elektroden neue Verbindungen entstehen.

Während einer Elektrolyse spielen sich in allen Fällen zwei gleichzeitige, voneinander trennbare Vorgänge ab: an der Oberfläche der Kathode der Kathodenvorgang, an der Oberfläche der Anode der Anodenvorgang. An einer oder in manchen Fällen an beiden Elektroden folgt dem vom elektrischen Strom unmittelbar erzeugten primären Vorgang der von der Beschaffenheit der Elektroden und des Elektrolyten und von der Versuchsanordnung abhängige sekundäre Vorgang.

Bei der Meßmethode wird für die einzelnen Bestimmungen als Grundreaktion der Kathoden- oder Anodenvorgang verwertet, je nach den Anforderungen der einzelnen Bestimmungen, die von dem einen oder anderen Vorgang zweckdienlicher erfüllt werden.

Ungeachtet dessen, ob der Kathoden- oder der Anodenvorgang die Grundreaktion unserer Bestimmungen bildet, muß in beiden Fällen durch entsprechende Versuchsbedingungen dafür gesorgt werden, daß die gleichzeitigen Vorgänge an der Kathode bezw. Anode oder auch deren Reaktionsprodukte den quantitativen Verlauf der Grundreaktion nicht

beeinflussen. Dieser Zweck wird praktisch meistens durch das Zwischenschalten von entsprechenden Sekundärvorgängen erreicht.

Die allgemeine Anwendbarkeit unserer Meßmethode wurde bisher nur für Bestimmungen von Stoffen, die beim Lösen einen Elektrolyten geben, untersucht. Unser Meßverfahren wird jedoch auf Grund der nachfolgenden Überlegungen prinzipiell wie praktisch auch für Substanzen, die bei ihrer Lösung keinen Elektrolyten geben, also nicht elektrolytisch sind, auszuarbeiten sein.

In diesem Fall wird in der Lösung der zu bestimmenden Substanz ein einen Elektrolyten liefernder Stoff gelöst, dessen elektrolytische Zersetzungsprodukte mit der zu bestimmenden Substanz eine wohldefinierte Reaktion ergeben. Bei Bestimmungen dieser Art wird die Elektrolyse fortgesetzt, bis die sekundäre Reaktion quantitativ beendet ist, wobei der Endpunkt von einem entsprechend gewählten Indikator angezeigt wird. Ebenso muß durch entsprechende Wahl der Versuchsbedingungen beachtet werden, daß die zu bestimmende Substanz durch den elektrischen Strom keine Veränderung erleidet.

Die mit Hilfe des coulometrischen Meßverfahrens durchgeführten Bestimmungen sind also in zwei Gruppen zu teilen:

1. Die quantitativ zu bestimmende gelöste Substanz erleidet während der Elektrolyse an der Kathode oder Anode unmittelbar durch den elektrischen Strom eine gut definierte Zersetzung mit scharfem Endpunkt.

2. Die zu bestimmende gelöste Substanz wird an den Elektroden durch den Strom unmittelbar nicht zersetzt, hingegen tritt sie in eine Reaktion von quantitativem Verlauf und scharfem Endpunkt mit den durch die Elektrolyse an der Kathode oder Anode abgeschiedenen reagierenden Stoffen.

Die coulometrische Meßmethode ist demnach als eine quantitative analytisch-chemische Meßmethode in bezug auf ihre Anwendbarkeit allgemein gültig, und ihr praktisches Anwendungsgebiet ist von dem Aufsuchen und der Existenz jener Reaktionen abhängig, die den Ausgangspunkt der Bestimmungen bilden.

Der Nachweis des Endpunktes der Elektrolyse.

Um die während der Elektrolyse verbrauchte Strommenge messen zu können, ist es notwendig, wie bereits erwähnt, den Endpunkt nach quantitativem Verlauf der Grundreaktion genau zu erkennen.

In der Praxis werden zu diesem Zweck wegen der einfachen Handhabung die visuellen Indikatoren gerne angewendet.

Die Säure-Base-Indikatoren finden Anwendung sowohl im Fall 1 wie im Fall 2, wenn dem Aufbau der Grundreaktion entsprechend die elektrolysierte Lösung am Ende der Reaktion von sauer auf basisch oder umgekehrt umschlägt.

Um die höchste Genauigkeit der Meßmethode innerhalb der von der Methode bestimmten Fehlergrenze zu erreichen, wird bei der Auswahl der Säure-Base-Indikatoren folgender Gesichtspunkt maßgebend sein müssen:

Das Umschlagsintervall des Indikators, in p_H-Werten ausgedrückt, sei klein und befinde sich an der entsprechenden Stelle der p_H-Skala. Die Umschlagsfarbe sei womöglich eine Farbe, auf die das Auge empfindlich reagiert. Die Abbildung 25 zeigt die Farbempfindlichkeit des Auges als logarithmische Funktion der Lichtwellenlänge[1]).

Aus der Abbildung 25 ist zu erkennen, daß die Empfindlichkeit des Auges am größten für Lichtwellen ist, deren Wellenlänge in der Nähe von 550 Millimikron ist. Dieser Wellenlänge entspricht die gelbgrüne Farbe, d. h. das menschliche Auge ist für die gelbgrüne Farbe und deren Schattierungen am empfindlichsten. Indikatoren mit diesem Farbumschlag sind also vorzuziehen, da bei ihrer Anwendung eine einer verhältnismäßig geringen Farbänderung entsprechende Konzentrationsänderung bereits wahrnehmbar ist.

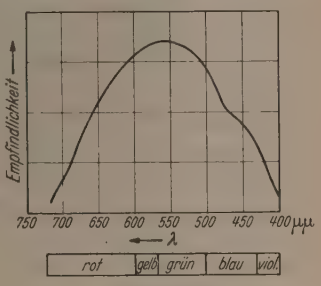


Abb. 25.

Ferner ist erforderlich, daß der Indikator im Wasser sich in entsprechendem Maße löst und zu seiner Lösung kein organisches Lösungsmittel braucht.

Vom elektrischen Strom darf der Indikator weder oxydiert noch reduziert werden; auch darf er von den Stoffen, die durch die Sekundärvorgänge gebildet werden, während der Einzelbestimmungen weder absorbiert noch umgesetzt werden.

Bei jeder Bestimmung wird zwecks Feststellung des Endpunktes der Grundreaktion eine Vergleichslösung verwendet, deren Zusammensetzung den quantitativen und qualitativen Mengenverhältnissen der während der Elektrolyse gebildeten Stoffe entspricht; sie wird ferner mit der Menge Indikatorflüssigkeit versetzt, wie sie bei der Elektrolyse angewendet worden ist. Die Farbe der Lösung wird mittels einer geringen Menge der zu bestimmenden Substanz — dies ist bei den Berechnungen entsprechend zu berücksichtigen — auf die Übergangsfarbe eingestellt.

Von den praktisch angewendeten Säure-Base-Indikatoren besitzen die Mischindikatoren das kleinste Umschlagsintervall. Die mit diesen angestellten orientierenden Versuche haben gezeigt, daß die Indikatorenkomponente von den durch die Sekundärvorgänge entstandenen Stoffen in verschiedenem Maße adsorbiert wird, und das Umschlagsintervall wird

[1]) L. Fári und M. Vermes, Die neuen Wege der Photographie (ungarisch), S. 79 (1936).

infolge der Adsorptionsdifferenz des Indikatorengemisches beträchtlich verschoben, obgleich die Adsorption an und für sich gering ist. Daher wird die Anwendung der Vergleichslösung unmöglich. Bei unseren Bestimmungen ist der Vorzug, den die Verringerung des Umschlagsintervalles bei Anwendung von Mischindikatoren bietet, klein gegenüber dem ungünstigen Einfluß auf die Genauigkeit der Methode, den das Vermeiden von Vergleichslösungen hervorruft.

Der Endpunkt der Grundreaktion wird bei den der Gruppe 2 zugehörenden Bestimmungen in manchen Fällen von den Sekundärvorgängen gebildeten und von an den Elektroden sich ausscheidenden Stoffe angezeigt, die nach beendeter Reaktion bereits im Überschuß vorhanden sind.

Mit den speziellen Problemen des Endpunktnachweises, die sich im Zusammenhang mit den einzelnen Bestimmungen ergeben, werden wir uns bei deren Behandlung befassen.

Die Bestimmung der zur Elektrolyse verbrauchten Elektrizitätsmenge.

Die Elektrizitätsmenge, die den Stromkreis beliebige Zeit passiert hat, wird durch in Reihe geschaltete Coulometer gemessen. Für Präzisionsmessungen wird das Silbercoulometer verwendet, das aus einer Platinschale, die mit Silbernitratlösung gefüllt ist, und aus einem Silberstift besteht, der in die Silbernitratlösung taucht. Im Stromkreis wird die Schale als Kathode, der Stift als Anode geschaltet.

Wird der Stromkreis geschlossen, so scheidet — als Kathodenvorgang — die das Coulometer passierende Elektrizitätsmenge von 1 Farad, d. h. 96494 Coulomb, den Faradayschen Gesetzen entsprechend an der Platinschale 1 Grammäquivalent, d. h. 107,880 *g* krystallinisches, metallisches Silber ab. Der abgeschiedenen Silbermenge entsprechend geht die äquivalente Menge Silber an der Anode in Lösung; demgemäß bleibt der Silbergehalt des Elektrolyten in der Platinschale unverändert.

$$Ag^{\cdot} + \ominus \rightleftarrows Ag.$$

Die Kathodenreaktion geht im Sinne des oberen, die Anodenreaktion im Sinne des unteren Pfeils vor sich.

Damit die Elektrolyse im Coulometer den Faradayschen Gesetzen entsprechend quantitativ verläuft, müssen folgende Regeln beachtet werden:

Die Silbernitratlösung wird mit destilliertem Wasser hergestellt und ihr Silbernitratgehalt beträgt 15—20%. Das angewendete Salz soll vollkommen rein sein und keine Salpetersäure enthalten. Die maximale zulässige Stromdichte ist an der Kathode 0,02 Amp./*qcm*, an der Anode 0,2 Amp./*qcm*. Die aus 100 *ccm* der Silbernitratlösung abgeschiedene Silbermenge soll während der Dauer des Versuches nicht mehr als 3 *g*

betragen. Die abgeschiedene Menge des Silbers soll ferner nicht mehr als 0,1 *g/qcm* der Kathodenoberfläche betragen. Um zu verhindern, daß die während des Vorganges an der Anode sich bildenden geringen Mengen Silbersuperoxyd, ebenso wie von der nicht genügend dichten Anode abbröckelnde Silberpartikelchen an die Kathode gelangen, wird der in die Flüssigkeit tauchende Teil der Anode mit Seidengewebe umhüllt. Das Coulometer wird vorschriftsmäßig folgendermaßen in Betrieb gesetzt:

Die als Kathode dienende Platinschale wird gereinigt, dann mit warmem und kaltem destillierten Wasser einigemal gewaschen. Bei 100° wird sie 15 min getrocknet, 10 min abkühlen gelassen und dann gewogen. Die Schale wird mit der bereits vorbereiteten Silbernitratlösung etwa bis zu ¾ der Höhe des Gefäßes beschickt und die Anode in der Weise in die Lösung getaucht, daß sie von der Wandung der Schale sich überall in gleichem Abstand befindet. Nach beendeter Bestimmung wird die Anode aus der Lösung gehoben und diese durch ein Filter in die Vorratsflasche gefüllt, da an ihrer Oberfläche oft ausgeschiedene Silberkrystalle schweben. Die an der Wandung der Schale haftenden Silberkrystalle werden mehrere Male mit kaltem und warmem Wasser gewaschen; die am Filter sich befindenden Krystalle werden nach dem Auswaschen denen der Schale zugefügt. Dann wird die Schale genau so getrocknet wie vor dem Versuch und nach dem Abkühlen die Schale mit Silber gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Silbermenge, deren äquivalente Elektrizitätsmenge während der Elektrolyse verbraucht worden ist.

Obwohl die Elektrizitätsmengenmessung mit dem Silbercoulometer von allen in Frage kommenden Methoden die genaueste ist, wird ihre praktische Anwendbarkeit durch ihre Umständlichkeit erschwert. Um den ganzen Meßvorgang durch Verkürzung der einzelnen Arbeitsphasen nach Möglichkeit zu beschleunigen, ohne die Genauigkeit zu beeinträchtigen, haben wir die unten folgenden Versuche unter Anwendung von zwei hintereinander geschalteten Coulometern angestellt. Mit dem Coulometer Nr. I wurde die durchströmende Elektrizitätsmenge bei jeder Gelegenheit genau vorschriftsmäßig bestimmt, während das gleichzeitig hintereinandergeschaltete Coulometer Nr. II unter entsprechend stufenweise veränderten Versuchsbedingungen der einzelnen Arbeitsphasen bezw. bei Verkürzung der Zeitdauer die Messung gestattete. Die Übereinstimmung der Bestimmungsergebnisse der gleichzeitig unter verschiedenen Bedingungen angestellten Messungen beweist, daß die Kürzung der betreffenden Phase des Meßvorganges ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit durchführbar ist.

Die maßgebenden Gesichtspunkte für die Abänderungen sind folgende:

1. Bei der Vorbereitung der Platinschale wird mit Salpetersäure nur einmal behandelt, und zwar vor der Benutzung. Während der folgenden

Bestimmungen entfernt man die leicht haftenden Krystalle von der Wandung der Schale mit einem reinen Tuch mechanisch und spült die Schale mit destilliertem Wasser öfters aus. Auf diese Weise bleiben an den Flächen der Schale mikroskopische Silberkrystalle haften, die bei den folgenden Bestimmungen als Krystallisationszentren wirken; demgemäß wird das ausgeschiedene Silber an der Fläche der Schale festhaften.

2. Das Waschen der Schale mit Wasser erfordert eine lange Zeit zum Trocknen, da einerseits Siedetemperatur und Trocknungstemperatur identisch sind, anderseits die Verdampfungswärme des Wassers hoch ist. Nach dem Waschen der Schale mit Wasser wurde durch Nachspülen mit Alkohol der in der Schale verbleibende Anteil des Wassers entfernt. Im Hinblick auf die geringe Verdampfungswärme und den tieferen Siedepunkt des Alkohols trachteten wir danach, die Trockenzeit abzukürzen. Nach dem Waschen mit Alkohol sind bei 100° C zum Trocknen bis zum völligen Verjagen des Alkohols 5 min erforderlich.

3. Steht ein entsprechender Trockenschrank zur Verfügung, so kann das Trocknen bei 130° C in 2—3 min beendet werden. Um die Trockenzeit noch mehr zu verkürzen, kann nach dem Waschen mit Alkohol mit Äther nachgewaschen werden. Hierdurch wird jedoch nicht viel Zeit gewonnen.

4. Nach entsprechender Trocknung wird die Schale zwecks Abkühlung auf Zimmertemperatur auf eine Metallplatte gestellt. Die Abkühlung geschieht in dieser Weise in 5 min.

5. Bei Anwendung des unter 1 angeführten Verfahrens haften die Silberkrystalle fest an der Wandung der Schale. In der Silbernitratlösung frei schwebende Krystalle kommen nicht vor; daher wird die Filtration des Schaleninhaltes nach beendeter Elektrolyse überflüssig.

Den oben formulierten Änderungen entsprechend wurden 5 Versuchsreihen derart ausgeführt, daß in jeder Reihe auch die Änderungen der vorangegangenen Reihe verwendet wurden. Die zahlenmäßigen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Versuchsreihe	Abgeschiedenes Silber Nummer der Coulometer: I g	II g	I g	II g	I g	II g	I g	I g
1	0,1832	0,1834	0,3618	0,3618	0,4030	0,4032	0,4436	0,4436
2	0,1126	0,1126	0,1230	0,1232	0,3744	0,3742	0,4032	0,4034
3	0,1090	0,1088	0,1108	0,1108	0,4316	0,4316	0,7916	0,7914
4	0,1152	0,1150	0,2432	0,2432	0,5228	0,5226	0,8262	0,8260
5	0,1420	0,1420	0,1830	0,1828	0,4868	0,4870	0,7816	0,7816

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die mittels der im Stromkreis gleichzeitig und hintereinander geschalteten Coulometer Nr. I und II erbrachten Resultate innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen; auf Grund der durchgeführten Bestimmungen wird daher das modifizierte Schnellverfahren zur Bestimmung von Elektrizitätsmengen mit dem Coulometer im folgenden zusammengefaßt:

Zur Vorbereitung wird die als Kathode dienende Platinschale gereinigt, mit kaltem Wasser, nachher mit Alkohol gewaschen, bei 130° C 3 min getrocknet, während 5 min auf Zimmertemperatur abgekühlt und das Gewicht ermittelt. Nachdem die Elektrolyse unter Berücksichtigung der durch die Kathoden- und Anodenoberfläche bestimmten Stromstärke wie auch der aus der Silbernitratlösung vorschriftsmäßig abzuscheidenden Silbermenge beendet worden ist, wird die überstehende Lösung von den an der Schale haftenden Krystallen abgegossen; dann wird genau wie vor der Silberabscheidung das Waschen, Trocknen und Abkühlen vorgenommen und zuletzt die Schale mit dem Silber gewogen. Die zwei Wägungen ergeben die Silbermenge, aus der rechnerisch auf Grund des Faradayschen Gesetzes die während des Versuchs durchströmende Elektrizitätsmenge ermittelt werden kann.

Die Angaben der bei den einzelnen Verfahren zum Zweck der Elektrizitätsmengenmessung mittels der coulometrischen Methode angewendeten vier Coulometer sind folgende:

Coulometer Nr.	Kathoden-Oberfläche *qcm*	Anoden-Oberfläche *qcm*	Von der Kathoden-Oberfläche bestimmte maximale Stromstärke in Amp.	Von der Anoden-Oberfläche bestimmte maximale Stromstärke in Amp.	Kathoden-Inhalt *ccm*	Kathoden-Oberfläche bestimmte maximale abscheidbare Silbermenge *g*	Kathoden-Inhalt bestimmte maximale Silbermenge *g*
I	54,0	9,4	1,1	1,9	40,0	5,4	1,2
II	54,0	9,4	1,1	1,9	40,0	5,4	1,2
III	40,0	5,0	0,8	1,0	25,0	4,0	0,75
IV	40,0	5,0	0,8	1,0	25,0	4,0	0,75

Bei jeder Bestimmung wurden im Stromkreis zwei hintereinander geschaltete Coulometer angewendet, einerseits zur Kontrolle, andererseits zur Erzielung einer größeren Genauigkeit. Bei den Berechnungen wurden die Mittelwerte der durch die zwei Coulometer bestimmten Silbermengen verwendet.

Die Schaltung der Meßvorrichtung und die verwendeten Instrumente.

Die Schaltung läßt die Abb. 26 (S. 322) erkennen.

Die Angaben über die angewendeten Coulometer wurden bereits im vorangehenden Teil bei der Behandlung der Elektrizitätsmengenmessung mit dem Coulometer angegeben.

Als Elektrolysiergefäß wird entweder ein cylindrischer Glasbecher von 150—200 *ccm* oder ein für elektrogravimetrische Zwecke gebräuchliches Glasgefäß mit unten angebrachtem Ausflußhahn angewendet. Die Wahl des Gefäßes wird je nach Zweckdienlichkeit von der Methode der Bestimmung abhängen.

E_1 ist eine Platin-Netzelektrode nach Clemens Winkler, E_2 eine ebenfalls aus Platin verfertigte Spiralelektrode[1]). Um den gleichmäßigen Verlauf der Elektrolyse zu sichern, wird die zu elektrolysierende Lösung bei jeder Bestimmung gerührt. Diesem Zwecke dient die Spiralelektrode, deren Umdrehung von einem auf ein elektroanalytisches Stativ montierten, mit Netzstrom gespeisten und mit Widerständen regulierten Elektromotor abhängt.

K_1 und K_2 sind Schwachstromschalter und dienen zum Öffnen und Schließen der entsprechenden Stromkreise.

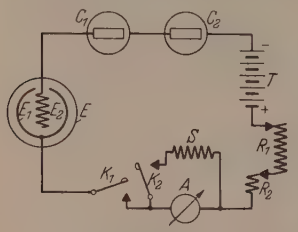


Abb. 26.

Bei der Wahl der Stromspannung zum Zwecke der Elektrolyse sind ausschlaggebend einerseits die Zersetzungsspannung der abzuscheidenden Stoffe, andererseits praktische Gesichtspunkte. Die Stromspannung der angewendeten Stromquelle muß von Zeit zu Zeit je nach der Art der Stromquelle kontrolliert werden.

Zur Einstellung und Kontrolle der Stromstärke von 0 bis 1 Amp. dient das Schwingspulenampèremeter A und innerhalb der Meßgrenze von 0 bis 50 Milliampère der mittels des Schalters K_2 einschaltbare Shunt S. Als Stromquelle sind am zweckdienlichsten zwei bis drei hintereinander geschaltete Bleiakkumulatoren von größerer Kapazität; anwendbar ist aber auch Netzgleichstrom, der durch Potentiometer und Widerstände entsprechend reduziert werden kann.

Zum Regulieren der Stromstärke dienen die Widerstände R_1 und R_2, die der erforderten Stromstärke und der Stromquelle entsprechend bemessene belastbare und regulierbare Drahtwiderstände sind. Bei Anwendung der oben erwähnten Akkumulatoren genügt ein 10 Ohm- und ein 150 Ohm-Widerstand.

Während der einzelnen Bestimmungen ist die Temperatur der zu elektrolysierenden Lösungen in den meisten Fällen Zimmertemperatur von 20—25° C. Ist eine Erwärmung im Interesse des quantitativen Verlaufes

[1]) Zum Einklemmen der Elektroden und des Elektrolysiergefäßes dient ein Stativ zur Elektroanalyse nach Arthur Fischer, vergl. diese Ztschrft. **50**, 442 (1911).

der Grundreaktion und Erhaltung der Temperatur auf dem vorgeschriebenen Wärmegrad bezw. die Abkühlung der Lösung erforderlich, so wird im ersten Fall mit einem Bunsenbrenner angewärmt und durch Anwendung einer 100 Watt-Heizplatte die Temperatur erhalten, im zweiten Fall wird das Elektrolysiergefäß in einen Behälter mit Eiswasser getaucht.

Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode. II.

Von

L. Szebellédy und Z. Somogyi.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Pázmány-Péter-Universität, Budapest.
(Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 26. Februar 1938.]

Die Salzsäurebestimmung.

Die Titerbestimmung der 0,1 n-Salzsäure.

Der Vorgang der elektrolytischen Dissoziation der Salzsäure beim Lösen von Salzsäuregas in Wasser wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'$$

Da die Salzsäure eine starke Säure ist, zerfällt sie schon bei verhältnismäßig geringer Verdünnung, wie z. B. in der Normallösung, zum größten Teil in Wasserstoff- und Chlor-Ionen; das Dissoziationsgleichgewicht verschiebt sich also im Sinne des oberen Pfeiles.

Wird die Lösung elektrolysiert, so wandern die Ionen den Elektroden entgegengesetzter Ladung zu und verlieren ihre Ladung an der Oberfläche der Elektroden. Die um ihre Ladung gebrachten Ionen besitzen die Eigenschaften des entsprechenden, im freien Zustande befindlichen Elementes; sie vermögen sich miteinander zu verbinden und mit dem Lösungsmittel oder mit dem Stoff der Elektroden in Reaktion zu treten.

Die Vorgänge, die sich während der Elektrolyse einer wäßrigen Salzsäurelösung unter Anwendung von indifferenten Elektroden abspielen, sind im folgenden zusammengefaßt:

Die an die Kathode wandernden Wasserstoff-Ionen verlieren ihre positive Ladung an der Oberfläche der Kathode, indem sie ein Elektron aufnehmen

$$H^{\cdot} + \ominus = H.$$

Die erzeugten Wasserstoffatome vereinigen sich zu Wasserstoffmolekülen

$$2\,H = H_2.$$

Die zwei Gleichungen zusammengefaßt ergeben:

$$2\,H^{\cdot} + 2\,\ominus = H_2.$$

Als Ergebnis des Kathodenvorganges bildet sich also an der Oberfläche der Kathode Wasserstoffgas, das entweicht.

Die der Anode entgegen wandernden negativen Chlor-Ionen verlieren an der Oberfläche der Anode ihre Ladung

$$Cl' = Cl + \ominus.$$

Die in freiem Zustande nicht stabilen Chloratome vereinigen sich:

$$2\,Cl = Cl_2.$$

Die beiden Gleichungen zusammengefaßt ergeben:

$$2\,Cl' = Cl_2 + 2\,\ominus.$$

Infolge des Anodenprozesses wird einerseits an der Anode Chlorgas erzeugt, das zum größten Teil entweicht, in geringem Maße im Elektrolyten sich löst; dem Sekundärvorgang zufolge wird andererseits ein Teil des erzeugten Chlors hydrolysiert und parallel mit der Hypochloritbildung Salzsäure zurückgebildet.

Während der Elektrolyse entstehen also einerseits an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Chlorgas, die sich in geringem Maße im Elektrolyten lösen, zum größten Teil aber entweichen; anderseits wird ein Teil der infolge des primären Vorganges zersetzten Salzsäure aus dem an der Anode gebildeten Chlorgas im sekundären Vorgang zurückerzeugt.

Als Grundreaktion für die Salzsäurebestimmung mittels der coulometrischen Meßmethode ist der Kathodenvorgang geeigneter, da hier die den Endpunkt und den quantitativen Ablauf störenden Sekundärvorgänge fehlen.

Bei der Verwertung des Kathodenvorganges als Grundreaktion zeigen sich als Auswirkung des Anodenvorganges zwei Schwierigkeiten: durch die Rückbildung eines Teiles der elektrolysierten Salzsäure an der Anode wird der elektrolytische Vorgang gewissermaßen zu einem Kreislauf, dessen Endpunkt nicht erkennbar ist; anderseits werden die organischen Säure-Basen-Indikatoren durch die oxydierende Wirkung des im Elektrolyten gelösten Chlors zerstört.

Um die Kathodenreaktion quantitativ zu gestalten und einen scharfen Endpunkt zu erreichen, ist es nötig, die Wirkung der erwähnten störenden Nebenreaktionen auszuschalten. Prinzipiell wird man durch Bindung des an der Anode erzeugten Chlors am schnellsten zum Ziele gelangen. Im Lauf der in dieser Richtung angestellten Versuche wurde dem Elektrolyten Phenol zugesetzt und das Chlor in Form von Trichlorphenol gebunden. Dieser Substitutionsreaktion zufolge wird jedoch einerseits die Hälfte der Salzsäure neugebildet; anderseits veranlaßt das an der Anode übergangsweise im Überschuß auftretende Chlor die Entstehung störender Nebenreaktionen, welche die visuelle Beobachtung des Endpunktes durch die erzeugten gefärbten Reaktionsprodukte unmöglich machen. Erfolglos

war aus demselben Grunde eine Modifikation des Versuches, in dem der zu elektrolysierenden Lösung außer Phenol auch Kaliumbromid zugefügt wurde. Das Phenol verband sich mit dem abgeschiedenen Brom zu Tribromphenol, während das Chlor zu Chlor-Ionen reduziert wurde. Das Hinzufügen eines einen Elektrolyten liefernden Stoffes — des Kaliumbromids — zu der zu elektrolysierenden Lösung beeinflußt den Verlauf der Elektrolyse nicht, da aus Kaliumbromid auf Einwirkung von Salzsäure eine äquivalente Menge Bromwasserstoff entsteht.

Die angestellten Versuche bezeichneten die Richtlinien für die weiteren Untersuchungen. Demgemäß ist es am zweckdienlichsten, die Chloratome zu dem Zeitpunkt, wo sie noch als Ionen an der Oberfläche der Anode ihre Ladung verlieren, mittels einer entsprechenden Reaktion zu fällen. Eine entsprechende Ausführung bietet in diesem Falle die Anwendung einer Silberelektrode als einer nicht indifferenten Elektrode als Anode, die mit den an ihre Oberfläche gelangenden Chlor-Ionen in folgender Weise reagiert:

$$Cl' + Ag = AgCl + \ominus,$$

wobei die Chlor-Ionen als unlöslicher Niederschlag gefällt werden. Als Anode wurde die bekannte Netzelektrode angewendet, die entsprechend der Menge der abzuscheidenden Chlor-Ionen, mit einer entsprechend dicken Silberschicht versehen wird[1]).

Während der Elektrolyse der zu untersuchenden Salzsäure wird also unter Anwendung einer indifferenten Platinkathode und der Silberanode an der Kathode Wasserstoff entwickelt und an der Oberfläche der Anode eine zusammenhängende Schicht Chlorsilber erzeugt. Der Elektrolyt wird proportional der angewendeten Strommenge an Wasserstoff- und Chlor-Ionen immer ärmer.

Mit der Verringerung des Gehaltes an Wasserstoff-Ionen wird die Reaktion der Lösung immer mehr neutral. Der Endpunkt der Elektrolyse wird also unter Anwendung eines Säure-Basenindikators auch visuell erkennbar.

Dem Umschlagsintervall der Säure-Basen-Indikatoren entsprechen verschiedene Werte der p_H-Skala, je nach der Natur des Indikators. Es genügt demnach nicht, die Elektrolyse im allgemeinen bis zur neutralen Reaktion der Lösung durchzuführen; es ist vielmehr dafür zu sorgen, daß die Elektrolyse quantitativ fortsetzbar ist, bis die dem Umschlagsintervall

[1]) Ein dichter, beliebig dicker Silberüberzug wird auf elektrolytischem Wege wie folgt hergestellt: In einer Lösung von Kaliumcyanid wird gut gewaschenes Chlorsilber gelöst bis zur Sättigung; die mit Silber zu überziehende Elektrode wird als Kathode geschaltet und die Lösung mit einem Strom von 6 Volt Spannung und 1 Amp. Stromstärke elektrolysiert, bis die Silberschicht eine entsprechende Dicke erreicht hat.

des angewendeten Indikators entsprechende Wasserstoff-Ionen-Konzentration erreicht worden ist.

Dies bewirkt man, indem man in der zu bestimmenden Salzsäurelösung Kaliumchlorid löst[1]).

Die Zersetzungsspannung des Kaliumchlorids ist bedeutend höher als die der Salzsäure, so daß die Kalium-Ionen ihre Ladung an der Kathode nur dann abgeben werden, wenn die Lösung keine Wasserstoff-Ionen mehr enthält. Sobald die in der Lösung befindlichen Wasserstoff-Ionen ihre Ladung abgegeben haben und als Wasserstoffgas entweichen, beginnt die Reduktion der Kalium-Ionen an der Kathode:

$$K^{\cdot} + \ominus = K.$$

Das im elementaren Zustande erzeugte Kalium reagiert jedoch sekundär mit dem Wasser:

$$2\,K + 2\,HOH = 2\,K^{\cdot} + 2\,OH' + H_2.$$

An der Kathode entwickelt sich auch weiter Wasserstoffgas, die Lösung aber wird eine der verbrauchten Elektrizitätsmenge äquivalente Menge Hydroxyl-Ionen enthalten, so daß sie alkalisch reagiert.

Die Bestimmung des Endpunktes der Elektrolyse geschieht mittels einer Vergleichslösung, deren Umschlagsfarbe auf die im allgemeinen Teil besprochene Weise unter Berücksichtigung der am Ende der Elektrolyse vorhandenen Stoffe wie auch der Quantität und Qualität des angewendeten Indikators mit einer bekannten Menge Säure oder Base auf die Übergangsfarbe eingestellt wird. Die Einstellung der Vergleichsfarbe wird mit der gebräuchlichen 0,1 n-Salzsäure bezw. 0,1 n-Natronlauge vorgenommen. Der Faktor dieser Säure oder Base kann vernachlässigt werden, da die angewendete Menge von 2—3 Tropfen gering ist. Viel zweckmäßiger ist es jedoch, den anzuwendenden Indikator so zu wählen, daß sein Umschlagsintervall in das saure Gebiet der p_H-Skala fällt. In diesem Fall wird die Einstellung der Umschlagsfarbe mit einer Säure, am einfachsten mit einer kleinen bekannten Menge der zu bestimmenden Salzsäure, vorgenommen. Bei jeder dieser Methoden muß die angewendete Säure- oder Basenmenge bei den Berechnungen berücksichtigt werden.

Außer den bereits besprochenen allgemeinen Anforderungen ist bei der Wahl des Indikators maßgebend, daß der angewendete Indikator während der Analyse weder eine Änderung erfährt, noch von dem an der Anode erzeugten Chlorsilber adsorbiert wird. Diesen Anforderungen entspricht in ausreichendem Maße ein Teil der Halogen enthaltenden organischen Indikatoren.

Von den Indikatoren dieser Art bewährte sich bei unseren Versuchen am besten das Bromkresolgrün (Tetrabrom-metakresolsulfophthalein), bei

[1]) Auch um die Leitfähigkeit zu vergrößern, ist es notwendig, der Lösung Kaliumchlorid zuzufügen.

dem die saure Farbe gelb, die basische Farbe blau, die Umschlagsfarbe gelbgrün ist und das Umschlagsintervall zwischen 3,8 und 5,4 p_H liegt. Bei jeder Bestimmung wurde 1 *ccm* der gesättigten, wäßrigen Lösung des Indikators angewendet. Durch die geringfügige Absorption an dem an der Anode sich bildenden Chlorsilber verringert sich jedoch in der Lösung die Menge des Indikators. Damit die Bestimmung des Endpunktes der Elektrolyse mittels Vergleichslösung von der durch Absorption eintretenden Abnahme der Farbintensität nicht beeinflußt wird, ist der Indikator 5—7 min vor der Beendigung der Elektrolyse der zu bestimmenden Lösung zugefügt worden. Die Kenntnis der ungefähren Dauer der Elektrolyse ist demnach für die Bestimmungen notwendig.

Die große Genauigkeit der coulometrischen Meßmethode macht diese besonders geeignet für Titerbestimmungen der als Maßlösungen gebrauchten 0,1 n-Salzsäure. Um bei diesen Titerbestimmungen den relativen Fehler der Wägungen möglichst zu verringern, soll die Menge des im Coulometer abgeschiedenen Silbers etwa 1 *g* betragen.

1 *g* Silber wird durch die Elektrizitätsmenge von 894,5 Coulomb abgeschieden; durch 894,5 Coulomb werden elektrolytisch 92,7 *g* 0,1 n-Salzsäure zersetzt. 1 Coulomb ist jene Elektrizitätsmenge, die in 1 Sekunde durch den Querschnitt des Leiters bei 1 Ampère Stromstärke transportiert wird. Bei Beachtung des oben Angeführten ist die Zeitdauer der Elektrolyse von 92,7 *g* 0,1 n-Salzsäure und die der gleichzeitigen Abscheidung von 1 *g* Silber im Coulometer bei verschiedenen Stromstärken die folgende:

Stromstärke	Zeitdauer		Stromstärke	Zeitdauer	
Amp.	min	Sek.	Amp.	min	Sek.
0,1	149	05	0,6	24	51
0,2	74	33	0,7	21	18
0,3	49	41	0,8	18	39
0,4	37	17	0,9	16	33
0,5	29	49	1,0	14	55

Soll im Coulometer ein Bruchteil von 1 *g* Silber zur Abscheidung gebracht werden, so muß die Einwage entsprechend kleiner genommen werden; auch die Dauer der Elektrolyse wird sich proportional verkürzen.

Die coulometrische Meßmethode eignet sich auch für Bestimmungen des Salzsäuregehaltes von Lösungen anderer Konzentration; in diesem Fall darf aber die Konzentration der zu elektrolysierenden Lösung in bezug auf Salzsäure die einer 0,1 n-Lösung nicht überschreiten; es wird aber ein orientierender Versuch zur Bestimmung der Dauer der Elektrolyse

angestellt werden müssen unter Einhaltung der angewendeten Stromstärke, um den Zeitpunkt für die Hinzugabe des Indikators zur Lösung festzustellen.

Bei der Wahl der Stromspannung des angewendeten Stromes ist maßgebend, daß diese höher als die Zersetzungsspannungen der an den Elektroden abzuscheidenden Stoffe Salzsäure und Chlorkalium ist. Dieser Forderung wird entsprochen durch Anwendung von zwei hintereinander geschalteten Bleiakkumulatoren-Zellen als Stromquelle, die 4,4 Volt Spannung liefern. Anwendung von mehr als drei Akkumulatoren-Zellen, d. h. einer Stromspannung von mehr als 6,6 Volt ist unnötig.

Die Salzsäurebestimmung, d. h. die Titerbestimmung der 0,1 n-Salzsäure geschieht mittels der coulometrischen Meßmethode folgendermaßen:

Nach der Vorbereitung der Coulometer wird auf Grund der Schaltzeichnung die Meßvorrichtung zusammengestellt. In das als Elektrolysiergefäß dienende Becherglas von 150 *ccm* wird von der zu bestimmenden Salzsäure mittels einer Wägebürette die gewünschte Menge eingewogen. Die Lösung wird mit 1 *g* Chlorkalium versetzt und mit Wasser auf 120 *ccm* aufgefüllt. Die entsprechend vorbereiteten Elektroden (Silberanode und Platinkathode; die letztere dient auch zum Rühren der Lösung) hängt man in das Glasgefäß, wobei der mit Silber nicht überzogene Teil der Anode nicht in die Lösung tauchen soll. Das an der Kathode entweichende Wasserstoffgas reißt Flüssigkeitsteilchen mit sich. Um diese Verluste an Elektrolytflüssigkeit zu vermeiden, wird das Glas mit einem durchlöcherten, in zwei Hälften geschnittenen Uhrglas bedeckt.

Zur Herstellung der Vergleichslösung löst man in einem dem Elektrolysiergefäß in Größe und Farbe gleichenden Glas in 120 *ccm* Wasser 1 *g* Chlorkalium, fügt 1 *ccm* Indikatorlösung zu und stellt die Umschlagsfarbe mit einer aus der Gewichtsbürette entnommenen kleinen, genau gemessenen Menge der zu bestimmenden Salzsäure ein[1]).

Nun wird rechnerisch bezw. aus der angeführten Tabelle annähernd die Dauer der Elektrolyse bei der angegebenen Stromstärke ermittelt. Nachdem man sich von der Richtigkeit der Schaltung der Meßvorrichtung überzeugt hat, wird der Motor zum Rühren des Elektrolyten in Gang gesetzt und mittels Schalter K_1 der Elektrolysierstrom eingeschaltet, dessen Stärke durch die Widerstände R_1 und R_2 wie auch mit Hilfe des Ampèremeters A in gewünschtem Maße reguliert wird. 5—7 Minuten vor der Beendung der Elektrolyse wird der Lösung 1 *ccm* Indikatorlösung zugeführt und nach dem Erscheinen der Umschlagsfarbe der Stromkreis unterbrochen und die Stromstärke auf 0,05—0,10 Ampère eingestellt. Die

[1]) Das Glas mit der Vergleichslösung wird zweckmäßig am elektroanalytischen Stativ in einem entsprechenden Behälter neben die zu elektrolysierende Lösung gestellt.

am Uhrglas haftenden Flüssigkeitstropfen werden mit etwas Wasser ins Glas gespült. Um genau denselben Farbton wie den der Vergleichslösung zu erhalten, wird die Elektrolyse 1—2 Sekunden fortgesetzt und wieder unterbrochen, um nach der Unterbrechung die Elektroden aus der Lösung zu heben und die Farbe der Lösung mit der der Vergleichslösung zu vergleichen. Jedesmal nach Unterbrechung oder Schließung des Elektrolysierstromes wird auch das Rühren unterbrochen bezw. angestellt. Wird beim Vergleich noch eine Farbendifferenz beobachtet, so wird das Verfahren wiederholt bis zur völligen Gleichheit der Farbtöne. Nun wird die Elektrolyse als beendet angesehen und die im Coulometer abgeschiedene Silbermenge auf bekannte Art bestimmt.

Entsprechend der Grundreaktion ist das Äquivalentgewicht der Salzsäure gleich dem Molekulargewicht. Da die Farbe der Vergleichslösung mit einer geringen Menge der zu bestimmenden Salzsäure eingestellt worden ist, wird die elektrolysierte Lösung nach Beendigung der Elektrolyse noch eine dieser entsprechende Menge Salzsäure enthalten. Die dieser Säuremenge äquivalente Menge Silber ist im Coulometer nicht abgeschieden worden, so daß bei den Berechnungen die der Vergleichslösung zugefügte Salzsäuremenge von der zur Bestimmung eingewogenen Menge in Abzug gebracht werden muß.

Die Resultate der ausgeführten Versuche sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle I.

Stromspannung: 4,4 Volt; Stromstärke: 0,4 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen der elektrolysierten Lösung: 120 *ccm*; Temperatur der elektrolysierten Lösung: 20—25° C.

Einwage 0,1 n-Salzsäure *g*	Korr. Wert *g*	*g* abgeschiedenes Silber Coulometer	Mittelwert	Titer der 0,1 n-Salzsäure
22,380	0,08	I 0,2438 II 0,2438	0,2438	1,0134
23,190	0,08	I 0,2526 II 0,2526	0,2526	1,0132
21,410	0,07	I 0,2332 II 0,2332	0,2332	1,0130
22,960	0,08	I 0,2502 II 0,2500	0,2501	1,0132
22,325	0,07	I 0,2432 II 0,2432	0,2432	1,0130
22,835	0,07	I 0,2488 II 0,2488	0,2488	1,0131

Titer der 0,1 n-Salzsäure: 1,0132

Tabelle II.

Stromspannung: 6,6 Volt; Stromstärke: 0,4 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen der elektrolysierten Lösung: 120 *ccm*; Temperatur der elektrolysierten Lösung: 20—25° C.

Einwage 0,1 n-Salzsäure *g*	Korr. Wert *g*	*g* abgeschiedenes Silber Coulometer	*g* abgeschiedenes Silber Mittelwert	Titer der 0,1 n-Salzsäure
52,790	0,06	I 0,5764 II 0,5764	0,5764	1,0133
51,990	0,06	I 0,5676 II 0,5678	0,5677	1,0133
52,160	0,06	I 0,5694 II 0,5694	0,5694	1,0131
51,620	0,07	I 0,5634 II 0,5634	0,5634	1,0131
51,880	0,07	I 0,5662 II 0,5664	0,5663	1,0132
51,230	0,07	I 0,5592 II 0,5592	0,5592	1,0132

Titer der 0,1 n-Salzsäure: 1,0132

Tabelle III.

Stromspannung: 6,6 Volt; Stromstärke: 0,6 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen der elektrolysierten Lösung: 120 *ccm*; Temperatur der elektrolysierten Lösung: 20—25° C.

Einwage 0,1 n-Salzsäure *g*	Korr. Wert *g*	*g* abgeschiedenes Silber Coulometer	*g* abgeschiedenes Silber Mittelwert	Titer der 0,1 n-Salzsäure
106,800	0,08	I 1,1666 II 1,1666	1,1666	1,0133
107,880	0,09	I 1,1784 II 1,1782	1,1783	1,0133
106,300	0,06	I 1,1612 II 1,1612	1,1612	1,0132
106,890	0,06	I 1,1678 II 1,1676	1,1677	1,0132
106,960	0,08	I 1,1684 II 1,1686	1,1685	1,0134
105,960	0,05	I 1,1578 II 1,1576	1,1577	1,0133

Titer der 0,1 n-Salzsäure: 1,0133

Um die Versuchsergebnisse der coulometrischen Methode zu kontrollieren, haben wir die Titerbestimmung der 0,1 n-Salzsäure mit fein gepulvertem und in mit Kohlensäure gefülltem Exsiccator aufbewahrtem Kaliumhydrocarbonat als Urtitersubstanz auch titrimetrisch vorgenommen[1]). Im Verlauf dieser Versuche wurde je 1 *ccm* der gesättigten Lösung von Bromkresolgrün als Indikator angewendet und der Endpunkt der Reaktion mittels Vergleichslösung bestimmt[2]).

Zur Darstellung der Vergleichslösung wird in einem dem Volumen der Lösung am Endpunkt der Bestimmung gleichen Volumen Wasser die gleiche Menge Kaliumchlorid, wie sie sich während der Bestimmung gebildet hat, gelöst. Nach Zugabe von 1 *ccm* Indikatorlösung wird die Farbe der Lösung mit einer kleinen gemessenen Menge 0,1 n-Salzsäure auf die Umschlagsfarbe eingestellt. Die zur Einstellung der Farbe verbrauchte Säuremenge wird bei den Berechnungen von der zur Bestimmung dienenden Menge 0,1 n-Salzsäure abgezogen.

Die ausgeführten Bestimmungen haben folgende Resultate geliefert:

Tabelle IV.

Einwage $KHCO_3$ *g*	Verbraucht 0,1 n-Salzsäure *g*	HCl *g*	Titer der 0,1 n-Salzsäure
1,0012	98,710	0,055	1,0137
1,0010	98,660	0,055	1,0140
1,0034	98,935	0,055	1,0137
1,0000	98,595	0,055	1,0137
0,9986	98,425	0,055	1,0140
0,9974	98,330	0,055	1,0138

Titer der 0,1 n-Salzsäure: 1,0138

[1]) L. W. Winkler, Ztschrft. f. angew. Chem. 28, I, 264 (1915); vergl. diese Ztschrft. **54**, 603 (1915). — [2]) Erna Brennecke, K. Fajans, N. H. Furman, R. Lang und H. Stamm, Die chemische Analyse, XXXIII. Neuere maßanalytische Methoden, 2. Aufl., S. 9 (1937).

Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode. III.

Von

L. Szebellédy und Z. Somogyi.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Pázmány-Péter-Universität, Budapest. (Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 26. Februar 1938.]

Die Schwefelsäurebestimmung.

Die Titerbestimmung der 0,1 n-Schwefelsäure.

Die wäßrige Lösung der Schwefelsäure dissoziiert je nach der Verdünnung als einbasische oder als zweibasische Säure:

$$1.\ H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4',$$
$$2.\ H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + SO_4''.$$

Die Spaltung geht in konzentrierteren Lösungen im Sinne der ersten Gleichung, in verdünnteren Lösungen überwiegend im Sinne der zweiten Gleichung vor sich. Da die hier in Frage kommenden Bestimmungen in verdünnten Lösungen vorgenommen werden, wird im folgenden von der ersten Reaktion abgesehen.

Bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäurelösung spielen sich folgende Reaktionen ab:

Die an die Oberfläche der Kathode gelangenden Wasserstoff-Ionen verlieren ihre Ladung, die gebildeten Wasserstoffatome vereinigen sich zu Molekülen und das Wasserstoffgas entweicht aus der Lösung:

$$2\,H^{\cdot} + 2\ominus = H_2.$$

Die an die Oberfläche der Anode gelangenden Sulfat-Ionen verlieren ihre Ladung:

$$SO_4'' = SO_4 + 2\ominus$$

und der seiner Ladung beraubte Säurerest SO_4 reagiert mit dem Lösungsmittel:

$$2\,SO_4 + 2\,H_2O = 4\,H^{\cdot} + 2\,SO_4'' + O_2.$$

Infolge der Anodenreaktion bildet sich an der Anode einerseits Sauerstoffgas, das entweicht, andererseits wird die elektrolytisch zersetzte Schwefelsäure infolge des sekundären Vorganges immer wieder zurückgebildet. Im Verlauf der Elektrolyse bildet sich demnach an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff; beide Gase lösen sich in geringem Maße, zum größten Teil aber entweichen sie; der Schwefelsäuregehalt der Lösung bleibt jedoch zufolge des sekundären Vorganges unverändert.

Für die coulometrischen Messungen wird als Grundreaktion der Kathodenvorgang Vorteile bieten. Würde der Anodenvorgang den elektrolytischen Vorgang nicht reversibel gestalten, so müßte infolge des

Kathodenvorganges durch das dauernde Entweichen des Wasserstoffs die Lösung immer neutraler werden und mittels eines Säure-Basen-Indikators der Endpunkt der Elektrolyse angezeigt werden können.

Zur Behebung der durch den Anodenvorgang verursachten störenden Einflüsse bieten sich zwei Möglichkeiten: 1. die entsprechende chemische Bindung des seiner Ladung beraubten SO_4-Säurerestes, 2. die Änderung des Verlaufes der Anodenreaktion in der Weise, daß die Sulfat-Ionen im ionisierten Zustande verbleiben.

In der Praxis ist die letztgenannte Methode zweckdienlicher und leichter durchführbar, indem in der zu elektrolysierenden Schwefelsäure ein neutrales Salz gelöst wird, dessen Säurerest einer Säure mit niedrigerem Zersetzungspotential als dasjenige der Schwefelsäure angehört. In diesem Fall werden an der Kathode auch weiter Wasserstoff-Ionen entladen, an der Anode aber die Anionen des betreffenden Salzes. Bei der Wahl des Salzes wird maßgebend sein müssen, daß infolge der modifizierten Anodenreaktion keine neuen störenden Einflüsse auftreten oder diese ohne Schwierigkeiten zu beheben sind.

Zu diesem Zweck wird Kaliumchlorid angewendet. Wird die Kaliumchlorid enthaltende Schwefelsäurelösung elektrolysiert, so bildet sich an der Kathode Wasserstoffgas, an der Anode werden zufolge des primären Vorganges die Chlor-Ionen entladen, und es treten die bereits bekannten sekundären Vorgänge auf. Um den störenden Einflüssen der Sekundärvorgänge vorzubeugen, wird eine Silberanode angewendet, welche die erzeugten Chlor-Ionen chemisch bindet. Das hinzugefügte Kaliumchlorid wird auf die bei der Salzsäurebestimmung beschriebene Weise für die alkalische Reaktion der Lösung am Ende der Elektrolyse Sorge tragen.

Die coulometrische Schwefelsäurebestimmung, die sich auf die oben beschriebene Grundreaktion aufbaut, wird also der coulometrischen Salzsäurebestimmung analog sein:

In ein 150 *ccm*-Becherglas wird mittels der Wägebürette die zu bestimmende Schwefelsäure eingewogen, mit Wasser auf 120 *ccm* aufgefüllt und mit 1 *g* Kaliumchlorid versetzt[1]).

Als Indikator wird 1 *ccm* der gesättigten wäßrigen Lösung von Bromkresolgrün angewendet und 5—7 min vor dem Endpunkt der Elektrolyse hinzugefügt.

Es wird ein Orientierungsversuch ausgeführt zur annähernden Bestimmung der Zeitdauer der Elektrolyse bei der anzuwendenden Stromstärke. Die Zeitdauer der Elektrolyse einer Schwefelsäurelösung von annähernd bekannter Konzentration, z. B. von 0,1 n-Schwefelsäure, d. h.

[1]) Die Konzentration der Schwefelsäure in der so vorbereiteten Lösung sei nicht höher als 0,1 n.

die Zeitdauer der coulometrischen Titerbestimmung kann auch rechnerisch ermittelt werden: Zur Elektrolyse von 100 *g* 0,1 n-Schwefelsäure sind 965 Coulomb erforderlich, die im Coulometer 1,07880 *g* Silber abscheiden. 965 Coulomb fließen durch irgendeinen Querschnitt des Leiters im Elektrolysen-Stromkreis bei verschiedenen Stromstärken in den in der Tabelle zusammengestellten Zeiten, d. h. die Elektrolyse von 100 *g* 0,1 n-Schwefelsäure und die gleichzeitige Abscheidung von annähernd 1 *g* Silber im Coulometer erfordert folgende Zeit:

Tabelle I.

Stromstärke Amp.	Zeitdauer min	Sek.	Stromstärke Amp.	Zeitdauer min	Sek.
0,1	160	50	0,6	26	49
0,2	80	25	0,7	22	59
0,3	53	37	0,8	20	07
0,4	40	13	0,9	17	54
0,5	32	10	1,0	16	05

Die Vergleichslösung zur Bestimmung des Endpunktes der Elektrolyse wird auf folgende Weise hergestellt: In 120 *ccm* Wasser wird die der eingewogenen Schwefelsäure äquivalente Menge Kaliumsulfat gelöst; außerdem wird Kaliumchlorid hinzugefügt, und zwar um die dem an der Anode abgeschiedenen Chlor äquivalente Kaliumchloridmenge weniger als 1 *g*. Die Farbe wird nach Zugabe von 1 *ccm* Indikatorlösung mit einer kleinen gemessenen Menge der zu bestimmenden Schwefelsäure auf die Umschlagsfarbe eingestellt.

Die Spannung des Elektrolysenstromes muß höher als die Zersetzungsspannung der Salzsäure und des Kaliumchlorids sein. Zu diesem Zweck werden zumindest zwei hintereinandergeschaltete Bleiakkumulatorenzellen gebraucht, die zusammen einen Strom von 4,4 Volt Spannung geben.

Die praktische Durchführung der Bestimmung ist in den weiteren Einzelheiten analog dem bei der coulometrischen Salzsäurebestimmung besprochenen Verfahren[1]).

Bei den Berechnungen wird der Grundreaktion entsprechend das Äquivalentgewicht der Schwefelsäure der Hälfte des Molekulargewichts gleichgesetzt und die zur Farbeneinstellung verbrauchte Säuremenge von der eingewogenen Menge der zu bestimmenden Schwefelsäure abgezogen.

Die mittels der coulometrischen Meßmethode durchgeführten Bestimmungsreihen ergaben folgende Werte:

[1]) Diese Ztschrft. **112**, 323 (1938).

Tabelle II.

Stromspannung: 4,4 Volt; Stromstärke: 0,4 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen der elektrolysierten Lösung: 120 *ccm*; Temperatur der elektrolysierten Lösung: 20—25° C.

Einwage 0,1 n-Schwefelsäure *g*	Korr. Wert H_2SO_4 *g*	*g* abgeschiedenes Silber: Coulometer	*g* abgeschiedenes Silber: Mittelwert	Titer der 0,1 n-Schwefelsäure
51,180	0,19	I 0,5830 II 0,5828	0,5829	1,0596
50,970	0,19	I 0,5804 II 0,5804	0,5804	1,0595
51,620	0,19	I 0,5878 II 0,5878	0,5878	1,0594
52,030	0,22	I 0,5920 II 0,5922	0,5921	1,0594
51,340	0,22	I 0,5844 II 0,5842	0,5843	1,0595
50,130	0,22	I 0,5704 II 0,5704	0,5704	1,0594

Titer der 0,1 n-Schwefelsäure: 1,0595.

Tabelle III.

Stromspannung: 6,6 Volt; Stromstärke: 0,6 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen der elektrolysierten Lösung: 120 *ccm*; Temperatur der elektrolysierten Lösung: 20—25° C.

Einwage 0,1 n-Schwefelsäure *g*	Korr. Wert H_2SO_4 *g*	*g* abgeschiedenes Silber: Coulometer	*g* abgeschiedenes Silber: Mittelwert	Titer der 0,1 n-Schwefelsäure
105,050	0,16	I 1,1988 II 1,1990	1,1989	1,0595
103,020	0,21	I 1,1752 II 1,1752	1,1752	1,0596
104,600	0,21	I 1,1930 II 1,1932	1,1931	1,0594
104,250	0,21	I 1,1890 II 1,1890	1,1890	1,0593
103,700	0,23	I 1,1828 II 1,1826	1,1827	1,0595
102,910	0,23	I 1,1738 II 1,1736	1,1737	1,0596

Titer der 0,1 n-Schwefelsäure: 1,0595.

Nach der coulometrischen Titerbestimmung wurde der Titer derselben 0,1 n-Schwefelsäure mit entsprechend vorbereitetem Kaliumhydrocarbonat als Urtitersubstanz bestimmt. Der Endpunkt der Reaktion wurde mittels einer Vergleichslösung ermittelt. Die Ergebnisse sind folgende:

Tabelle IV.

Einwage $KHCO_3$ g	Verbraucht 0,1 n-Schwefelsäure g	Korr. Wert H_2SO_4 g	Titer der 0,1 n-Schwefelsäure
1,1050	104,310	0,125	1,0594
1,1078	104,605	0,125	1,0591
1,1026	104,105	0,125	1,0592
1,0970	103,570	0,125	1,0593
1,1008	103,925	0,125	1,0593
1,0992	103,800	0,125	1,0591

Titer der 0,1 n-Schwefelsäure: 1,0592.

Vier weitere Mitteilungen über die coulometrische Analyse folgen.

Über die alkalimetrische Bestimmung der Metallkomponente von Alkalisalzen und von Alkali, Halogen, Schwefel und Arsen enthaltenden organischen Verbindungen und Gemengen.

Von

E. Schulek und **L. Szlatinay.**

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung
des Königlich Ungarischen Hygienischen Institutes Budapest.

[Eingegangen am 28. Februar 1938.]

Man hat schon früher versucht, Alkalisalze (Chloride und Nitrate) alkalimetrisch zu bestimmen. W. Moldenhauer und E. Klein[1]) sowie N. A. Tananaeff[2]) haben die Alkalichloride und -nitrate mehrmals mit Oxalsäure eingedampft, um sie in Oxalate überzuführen. Die Oxalate können dann durch Erhitzen leicht in Carbonate umgewandelt werden, die wiederum unter Benutzung entsprechender Indikatoren alkalimetrisch gemessen werden können. Nach L. N. Murawleff[3]) jedoch ist die Umwandlung in Oxalat schwierig, nicht quantitativ und der Fehler erreicht 8—10%.

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 557 (1926). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **154**, 186 (1926); vergl. diese Ztschrft. **70**, 417 (1927). — [3]) Diese Ztschrft. **72**, 15 (1927).

Wir wendeten uns der Borsäure zu, deren Alkalisalze als Salze einer Säure, die noch schwächer ist als die Kohlensäure, unter Verwendung eines entsprechenden Indikators (Methylorange, Methylrot) mit 0,1 n-, ja sogar mit 0,01 n-Säure gut titriert werden können. Die Anwendung von Borsäure bezw. Bortrioxyd in der anorganischen Analyse ist schon sehr alt. Sie ist schon von H. Davy[1]) zum Aufschließen alkalihaltiger Mineralien empfohlen worden. Von P. Jannasch und O. Heidenreich[2]) ist sie neuerdings in die Mineralanalyse eingeführt und zum Aufschließen von Silicaten verwendet worden.

Wir haben gefunden, daß man den Säurerest von einigen Alkalisalzen durch verhältnismäßig wenig Borsäure entfernen bezw. die Salze in Borate überführen kann. Diese Säurereste sind Carbonat, Nitrat, Nitrit, Halogenid, Cyanid, schwefelhaltige Säurereste, wie Sulfid, Sulfit, Sulfat, Thiosulfat usw., arsenhaltige, wie Arsenit, Arsenat usw. Mit diesem Verfahren kann der Alkalimetallgehalt auch von Alkali, Schwefel und Arsen in verschiedener Bindung enthaltenden organischen Verbindungen und Gemengen bestimmt werden, z. B. von neosalvarsanartigen Verbindungen (dioxydiaminoarsenobenzol-methansulfoxylsaurem Natrium), von guajakolsulfosaurem Kalium usw. Von den untersuchten Metallen stört das Aluminium das Verfahren nicht. So kann z. B. der Kaliumgehalt von Alaun mit unserem Verfahren alkalimetrisch leicht bestimmt werden. Störenden Einfluß besitzen lediglich Erdalkalimetalle und Phosphate, doch beeinflussen ganz kleine Mengen von diesen kaum die Genauigkeit.

Die Umwandlung der Alkalicarbonate, -cyanide und -sulfide in Borate erfolgt leicht durch Kochen der wäßrigen Lösungen dieser Salze mit Borsäure; hierbei erleiden Halogenide, Nitrate, Nitrite, Sulfite, Rhodanide, Thiosulfate usw. keine Zersetzung. Dieses Verhalten wurde von L. W. Winkler[3]) analytisch verwertet, der Borsäure bei der Bestimmung des Magnesiumgehaltes von Magnesiumoxyd und basischem Magnesiumcarbonat verwendete, sowie von E. Schulek[4]), der die Borsäure zur Bestimmung von Polysulfidschwefel sowie von freiem Schwefel mit Erfolg heranzog. Von ihm wurde auch das Auskochen von Alkalicyanide, -halogenide und -rhodanide enthaltenden Lösungen mit Borsäure empfohlen[5]), um im Rückstand das Halogenid bezw. Rhodanid argentometrisch bestimmen zu können.

Die quantitative Umwandlung von Alkalinitraten, -nitriten, -sulfiten, -sulfaten, -arseniten, -arsenaten usw. in Borate gelingt nur durch Glühen mit Borsäure, und darum muß besonders dafür Sorge getragen werden,

[1]) Phil. Trans. 205 (1805). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **12**, 208 (1896); vergl. diese Ztschrft. **36**, 382 (1897). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **28**, 48 (1915). [4]) Diese Ztschrft. **65**, 352 (1924/25). [5]) Diese Ztschrft. **65**, 433 (1924/25).

daß während des Glühens die Flüchtigkeit der Alkalisalze keinen Verlust verursacht. Dieser kann durch Anwendung von Borsäure im geeigneten Überschuß vermieden werden. Wir haben festgestellt, daß die Flüchtigkeit der Alkaliborate sogar auch vor dem Gebläse keinen nennenswerten Fehler verursacht, wenn die Menge der Borsäure so gewählt wird, daß auf je ein Atom Alkalimetall 7—8 Moleküle Borsäure entfallen. Allzuviel Borsäure soll man jedoch nicht verwenden, weil dies die Genauigkeit der Titration gefährdet.

Am leichtesten können Nitrate und Nitrite in Borate umgewandelt werden. Die Salze werden mit Borsäure mechanisch innigst vermengt und in einer kleinen Platinschale bei schwacher Rotglut geschmolzen. Nach dem Schmelzen wird das Borat in Wasser gelöst und die Lösung ausgekocht, dann mit 0,1 n- oder 0,01 n-Salzsäure titriert. Indikator ist Methylrot.

Alkalichloride, -bromide und -jodide würden, um in Borate überzugehen, ein längeres Glühen mit Borsäure erfordern; bei diesem andauernden Glühen können sich Alkalihalogenide zum Teil verflüchtigen. Dies kann vermieden werden, wenn man zuvor die Chloride und Bromide in einer kleinen Glasschale einige Male mit wenigen Tropfen konz. Salpetersäure eintrocknet. Jodide sollen mit etwas mehr (5 *ccm*) konz. Salpetersäure in einem Reagensglas 10—15 min lang lebhaft gekocht und dann in einer Platinschale eingetrocknet werden. Die Nitrate können dann in einigen Minuten in Borate übergeführt werden.

Abb. 27.

Der Grundgedanke des Umwandelns von schwefel- und arsenhaltigen Alkaliverbindungen in Borate ist folgender. Die Untersuchungssubstanz wird mit Glucose und Borsäure innigst vermischt und dann bei schwacher Rotglut verkohlt. Die Kohle reduziert die Schwefelverbindungen zu Sulfiden, die Arsenverbindungen zu Arseniden; diese Verbindungen werden von der Borsäure zersetzt, wobei die Alkalimetalloide in Alkaliborate übergehen. Das verkohlte Reaktionsgemenge wird zu feinem Pulver verrieben, zweckmäßig nochmals vor dem Gebläse geglüht, mit heißem Wasser (auf dem Wasserbad) ausgelaugt, der auf einem Filter gesammelte unlösliche Rückstand in die Schale zurückgegeben und jetzt möglichst vollständig verbrannt. Für Schwefelverbindungen benutzt man Platin-, für Arsenverbindungen Nickelschalen.

Die Beschreibung der Methode ergänzen wir noch wie folgt. Von der zu untersuchenden Substanz wägt man so viel in eine kleine Platin- oder Nickelschale (siehe Abb. 27) ein, daß beim Titrieren 5—10 *ccm* 0,1 n- bezw. 0,02 n-Säure verbraucht werden. Man gibt im ersten Falle 0,4—0,5 *g*, bei Mikroarbeiten 0,20—0,25 *g* Borsäure zu; ist eine Reduktion nötig, so werden auch 0,5—1,0 *g* bezw. 0,2—0,5 *g* Glucose hinzugefügt. Die

Reagenzien müssen alkalifrei sein; Borsäure krystallisiert man zweckmäßig selbst um und achtet dabei darauf, daß sie sich in Pulverform abscheidet. Die Substanz wird mittels des kleinen, in der Abb. 27 ersichtlichen Pistills mit der Borsäure und gegebenenfalls mit der Glucose vermischt oder, wenn nötig, samt der Borsäure in einigen Tropfen Wasser gelöst und die Lösung eingedampft, dann scharf ausgetrocknet (130—150°). Gerade so wird verfahren, wenn die Anwendung von Glucose erforderlich ist. Enthält die Substanz gleichzeitig Halogen und Schwefel, so wird das Halogen schon vorher oder — wenn dies nicht möglich ist — jetzt so vertrieben, daß nach dem Verkohlen, Verreiben und etwa 1—2 min währendem schwachen Glühen die Substanz mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure ein- bis zweimal eingedampft, der Rückstand einige Minuten bei Rotglut (vorteilhaft vor dem Gebläse) gehalten und dann mit heißem Wasser ausgelaugt wird. Weiter verfährt man wie oben. Arsen und Halogen enthaltende Substanzen werden in einer Nickelschale verkohlt und mit dem kleinen Glaspistill verrieben, dann in einer Glasschale mit Salpetersäure eingedampft und wieder in die Nickelschale gegeben.

Die in Gegenwart von Glucose verkohlte und stark aufgeblasene Masse kann man verlustlos so pulverisieren, daß man die Schale mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckt und das Pistill durch das Loch hindurchgesteckt betätigt. Nach dem Zerdrücken der verkohlten Masse wird natürlich wieder schwach geglüht. Man laugt die Masse aus und spült die Platinschale zweckmäßig mit Wasser nach, das einen Tropfen Methylrotlösung enthält. Das von der gelösten Kohlensäure rot gefärbte Wasser behält seine Farbe, wenn in der Schale schon kein Borat mehr ist. Man achtet darauf, daß zum Lösen der Borate nicht allzuviel Wasser gebraucht wird. Das Volumen der zu titrierenden Lösung soll beim Makroarbeiten nicht mehr als 50, beim Mikroarbeiten nicht mehr als 30 *ccm* betragen. Um den Indikatorfehler zu vermeiden, ist es ratsam, beim Titrieren eine ausgekochte Vergleichslösung von demselben Volumen, derselben Indikatormenge und derselben Borsäurekonzentration anzuwenden, wie sie in der Untersuchungsflüssigkeit vorliegt.

Wir bestimmten mit unserem Verfahren den Alkaligehalt von KNO_3, NaCl, LiCl, KBr, KJ, K_2SO_4, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $Na_2HAsO_4 \cdot 7\,H_2O$, $Na_2S_2O_4$, von guajakolsulfosaurem Kalium und von dieses enthaltendem Sirup, sowie von Verbindungen vom Neosalvarsantyp, wie die Tabellen I (S. 340) und II (S. 341) zeigen, mit ausreichender Genauigkeit.

Wir bemerken, daß die Alkalimetallkomponente des in Tabelle III (S. 341) angeführten Kaliumsulfoguajakolats[1]) z. T. an das phenolische Hydroxyl gebunden ist. Darum reagieren die Präparate schwach alkalisch

[1]) Deutsches Arzneibuch, 6. Ausg., S. 372 (1926). Pharmacopoea Helvetica, 5. Ausg.

Tabelle I.

Untersuchte Substanz	Einwage g	Gefunden g	Δ %	Titriert wurde mit
KNO_3	0,0722	0,0724	+ 0,28	0,1 n-Salzsäure
	0,0538	0,0538	± 0	
	0,0983	0,0985	+ 0,20	
	0,0977	0,0973	− 0,41	
	0,0981	0,0975	− 0,61	
	0,0884	0,0883	− 0,11	
	0,1031	0,1027	− 0,38	
	0,0941	0,0944	+ 0,32	
	0,1088	0,1086	− 0,18	
	0,0176	0,01730	− 1,7	0,02 n-Schwefelsäure
	0,0136	0,01367	+ 0,51	
K_2SO_4	0,0436[1])	0,0436	± 0	0,1 n-Salzsäure
	0,0436[1])	0,0434	− 0,46	
	0,00871[1])	0,00876	+ 0,57	0,02 n-Schwefelsäure
	0,00871[1])	0,00870	− 0,11	
KJ	0,1494	0,1491	− 0,20	0,1 n-Salzsäure
	0,3312	0,3306	− 0,18	
NaCl	0,0434	0,0434	± 0	0,1 n-Salzsäure
	0,0684	0,0684	± 0	
	0,0588	0,0588	± 0	
LiCl	0,0294	0,0296	+ 0,68	0,1 n-Salzsäure
	0,04754	0,04745	− 0,19	
	0,04754	0,04736	− 0,38	
	0,009508	0,00937	− 1,45	0,02 n-Schwefelsäure
	0,009508	0,00961	+ 1,07	
KBr	0,1069	0,1073	+ 0,37	0,1 n-Salzsäure
	0,1371	0,1369	− 0,15	
	0,1020	0,1019	− 0,10	
$KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$	0,2030[1])	0,2040	+ 0,49	0,1 n-Salzsäure
	0,1992[1])	0,1992	± 0	
$Na_2HAsO_4 . 7H_2O$[2])	0,1566	0,1566	± 0	0,1 n-Salzsäure
	0,1688	0,1684	− 0,24	
	0,1520	0,1525	+ 0,33	

[1]) Größere Einwage ist nicht anzuraten. Die verkohlte und verriebene Masse (verwendet wurden 0,50—0,75 g Glucose) wurde vor dem Gebläse geglüht. — [2]) Auf Grund der Arsenbestimmung erwies sich das Salz als 99,84%ig.

Tabelle II.

Untersuchte Substanz	Einwage g	Gefunden Na %	Aus der Formel berechnet Na %	Titriert wurde mit	Anmerkung
$Na_2S_2O_4$	0,0869	25,88	26,41	0,1 n-Salzsäure	Natriumhydrosulfurosum (technisch)
	0,1138	25,71	26,41		
Arsenobenzolpräparat vom Typ: As_2($C_6H_3.OH.NH.CH_2SO_2Na$ $C_6H_3.OH.NH_2$ H_2O)	0,1922	7,50	3,94		Revival
	0,2475	7,51	3,94		
Arsenobenzolpräparat von dem Typ: As_2($C_6H_3.OH.NH.CH_2SO_2Na$ $C_6H_3.OH.NH_2$ H_2O)	0,2898	3,66	3,94		Vitarsan
	0,2875	3,61	3,94		

Tabelle III.

Untersuchte Substanz	Einwage g	Gefunden: auf Grund der Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kalium g	Gefunden: auf Grund der Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kalium in % der Einwage	Gefunden: auf Grund des Schwefelgehaltes g	Gefunden: auf Grund des Schwefelgehaltes in % der Einwage	Gefunden: auf Grund der Bestimmung der Alkalinität in Gegenwart von Methylorange g	Gefunden: auf Grund der Bestimmung der Alkalinität in Gegenwart von Methylorange in % der Einwage	Anmerkung
Kalium guajacolsulfonicum	0,2000	0,2020	101,0	--	--	—	--	Titriert wurde mit 0,1 n-Salzsäure
	0,2000	0,2010	100,5	—	—	—	—	
	0,2000	0,2017	100,85	—	—	—	—	
	1,0000	—	—	—	—	0,0792	7,92	
	1,0000	—	—	—	—	0,0794	7,94	
	0,4992	—	--	0,4647	93,10	--	--	Die $BaSO_4$-Werte wurden nach L. W. Winkler korrigiert!
	0,4992	—	--	0,4649	93,14	—	—	
Syrupus Kalii guajacolsulfonici mit „5%“ Sollgehalt I.	2,7612	0,1388	5,03	--	—	—	—	Aus dem Schwefelgehalt berechnet: 5,04% — Titriert wurde mit 0,1 n-Salzsäure
	2,6010	0,1318	5,07		—	--	—	
Syrupus Kalii guajacolsulfonici mit „5%“ Sollgehalt II.	2,6329	0,1235	4,80	—	—	—	—	Aus dem Schwefelgehalt berechnet: 4,67% — Titriert wurde mit 0,1 n-Salzsäure
	2,5919	0,1221	4,71	--	-	—	—	

und diese Alkalinität läßt sich mit 0,1 n-Salzsäure und Methylorange als Indikator messen. Wir bestimmten auch diese Alkalinität und drückten sie in guajakolsulfosaurem Kalium aus. In neueren Versuchen wurde auch der Schwefelgehalt der Verbindung bestimmt[1]); diese Werte haben wir um der Vergleichsmöglichkeit willen auch als guajacolsulfosaures Kalium angeführt. Diese stimmen, wie aus der Tabelle III (S. 341) ersichtlich ist, mit den aus der Differenz zwischen dem Gesamtkaliumgehalt und der in Gegenwart von Methylorange titrierbaren Alkalinität berechneten Werten gut überein.

Über die Bestimmung des Alkaligehalts biologischer Flüssigkeiten (Blutserum, Ascitesflüssigkeit usw.) berichten wir an anderer Stelle.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. H. Brückner. A. Schleicher.

Internationale Tabelle der stabilen Isotope für 1937. Die Atom-Kommission der Internationalen Union für Chemie, die aus den Herren F. W. Aston (Vorsitzender), N. Bohr, O. Hahn, W. D. Harkins und G. Urbain besteht, hat ihren zweiten Bericht herausgegeben und darin über die Ergebnisse der Isotopenforschung berichtet, die zu einer Abänderung der seinerzeit veröffentlichten ersten Isotopen-Tabelle geführt haben.

Für den Analytiker sind zunächst Änderungen der Atomgewichts-Tabelle auf Grund der Isotopenforschung nicht zu erwarten. Wir sehen deshalb von einem Abdruck der umfangreichen Tabelle ab.

R. Fresenius.

Atomgewichte. Die Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie hat soeben ihren achten Bericht herausgegeben, der die Zeit vom 30. September 1936 bis zum 30. September 1937 umfaßt[2]). Die Kommission, der die Herren G. P. Baxter (Vorsitzender), O. Hönigschmid und P. Lebeau angehören, hat folgende Änderungen in der Atomgewichtstabelle beschlossen:

Wasserstoff **1,0081** statt 1,0078; Helium **4,003** statt 4,002; Kohlenstoff **12,010** statt 12,01; Molybdän **95,95** statt 96,0; Erbium **167,2** statt 167,64; Wolfram **183,92** statt 184,0; Osmium **190,2** statt 191,5.

---

[1]) Die Schwefelbestimmung erfolgte mittels Oxydation mit Salpetersäure, z. T. durch Verbrennung in einer eigens hierfür konstruierten Explosionsbombe. Vergl. E. Schulek und O. Clauder, Pharm. Zentralhalle **78**, 625 und 653 (1937). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **71**, A 93 (1938). Bezüglich der früheren Berichte vergl. diese Ztschrft. **93**, 358 (1933); **105**, 205 (1936); **109**, 35 (1937).

Wasserstoff und Helium. Die Arbeiten von F. W. Aston[1]) einerseits und von K. T. Bainbridge und E. B. Jordan[2]) andererseits zur Bestimmung der massenspektroskopischen Werte beider Elemente führen zu den Atomgewichten 1,0081 für Wasserstoff und 4,003 für Helium. Diese Werte sind in die Tabelle aufgenommen worden, da sie zuverlässiger erscheinen als alle nach anderen Methoden ermittelten Zahlen.

Kohlenstoff. G. P. Baxter und A. H. Hale[3]) haben ihre Untersuchungen über die quantitative Verbrennung schwerer Kohlenwasserstoffe fortgesetzt. Sie haben dabei die technische Durchführung des von ihnen benutzten Verfahrens wesentlich verbessert. Nach ihren neuen Untersuchungen ist das mittlere Atomgewicht des Kohlenstoffs um 0,0013 höher als der bisherige Wert.

Untersuchungen über das Atomgewicht des Kohlenstoffs haben ferner A. F. Scott und F. H. Hurley[4]) veröffentlicht. Sie bestimmten das Atomgewicht des Kohlenstoffs durch Messung des Benzoylchlorids mit Silber. Sie oxydierten thiophenfreies Toluol mit Permanganat zu Benzoesäure, fällten diese zweimal mit Salzsäure, krystallisierten sie aus Wasser um und reinigten sie weiter durch Sublimation. Das Benzoylchlorid wurde dann aus der Benzoesäure durch Erhitzen mit Phosphortrichlorid dargestellt. Es wurde durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum gereinigt. Die zur Analyse dienenden Proben wurden im Verlauf der Fraktionierung in Glaskugeln entnommen, die dann abgeschmolzen wurden. Die das Benzoylchlorid enthaltenden gewogenen Kugeln wurden unter einer wäßrigen Pyridinlösung zerbrochen; die Glasscherben wurden zur Wägung auf Filtern gesammelt, die Lösungen auf dem üblichen nephelometrischen Wege mit ausgewogenen, nahezu äquivalenten Mengen Silber verglichen.

Der gefundene Wert stimmt mit der von Baxter und Hale ermittelten Zahl ausgezeichnet überein, ebenso mit den Ergebnissen der massenspektroskopischen Forschung. In die Tabelle aufgenommen wurde der Wert 12,010, obwohl auf Grund der Ergebnisse physikalischer Forschung die Zahl 12,011 eher entsprechend erscheint.

Molybdän. O. Hönigschmid und G. Wittmann[5]) haben das Atomgewicht des Molybdäns kontrolliert durch vergleichende Messung mit Silber. Zunächst haben sie Molybdäntrioxyd fraktioniert sublimiert, dann die Mittelfraktionen vereinigt und in einem Chlorwasserstoffstrom als Hydroxychlorid fraktioniert verflüchtigt. Das Hydroxychlorid wurde in Wasser gelöst. Nach Zufügung von Ammoniak wurde die Lösung zur Trockne verdampft und das erhaltene Ammoniummolybdat durch Glühen in Oxyd übergeführt, das im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert wurde.

Erbium. Auf Grund der Arbeiten von O. Hönigschmid und F. Wittner[6]) wurde das Atomgewicht des Erbiums geändert. Die

[1]) Nature **137**, 357, 613 (1936). — [2]) Rev. Modern Physics **9**, 370 (1937). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 506 (1937). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1905 (1937). — [5]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **229**, 65 (1936). — [6]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **232**, 113 (1937).

genannten Forscher haben das gereinigte Erbiummaterial als Oxalat gefällt und das krystallisierte Chlorid durch Verwitterung bei einer Temperatur, die allmählich auf 450° gesteigert wurde, entwässert. Die Bestimmung erfolgte in üblicher Weise durch Messung mit Silber. Im Mittel fanden Hönigschmid und Wittner das Atomgewicht 166,957.

Die von Ida Noddack ausgeführte röntgenspektroskopische Analyse ergab einen Gehalt des Erbiums an Yttrium und Thulium von 0,37 At.-% Yttrium und 0,42 At.-% Thulium. Unter Berücksichtigung dieser Beimengungen wurde für Erbium das Atomgewicht 167,2 in die Tabelle aufgenommen. F. W. Astons massenspektroskopische Analyse ergab 167,15.

Wolfram. O. Hönigschmid und W. Menn[1]) verdanken wir eine Neubestimmung des Atomgewichts von Wolfram. Die beiden Forscher gingen aus von dem Wolframhexachlorid, das — durch Synthese hergestellt — fraktioniert destilliert wurde. Das Chlorid wurde in Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit Salpetersäure gefällt. Diese Operation wurde dreimal wiederholt. Die Wolframsäure wurde durch Glühen in Oxyd übergeführt, das im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert wurde. Molybdän war in dem nunmehr zur Darstellung des Chlorids benutzten Wolfram spektroskopisch nicht mehr mit Sicherheit nachweisbar. Das Röntgenspektrum ließ dagegen nicht einmal eine Spur von Molybdän erkennen.

Das reine Wolframmetall wurde durch Erhitzen in einem Strom von sauerstoffreiem Chlor in einem Quarzapparat in das Hexachlorid übergeführt. Dieses wurde im Chlorstrom fraktioniert destilliert und in einem Glasrohr gesammelt, das luftleer gemacht und zugeschmolzen wurde. Nach der Wägung in Luft und unter Wasser wurde das zugeschmolzene Glasrohr unter Ammoniak zerbrochen und die Lösung mit gewogenen, nahezu äquivalenten Mengen Silber auf nephelometrischem Wege verglichen. Selbstverständlich wurden die Glasscherben gesammelt und zur Wägung gebracht. Der Mittelwert von 22 Bestimmungen betrug 183,920. Er stimmt gut mit dem massenspektroskopischen Wert überein, den F. W. Aston festgestellt hat; er wurde infolgedessen in die Tabelle aufgenommen.

Osmium. Eine Neubestimmung der Mengenverhältnisse der Isotopen des Osmiums, die A. O. Nier[2]) ausgeführt hat, führte zu dem chemischen Atomgewicht 190,21, während sich aus F. W. Astons Messungen der Wert 190,28 errechnet. Da es deshalb wahrscheinlich ist, daß der bisherige Wert für das Osmium 191,5 zu hoch ist, wurde die Zahl 190,2 als Atomgewicht des Osmiums in die Tabelle eingesetzt.

Weitere Atomgewichtsbestimmungen sind ausgeführt worden von E. Moles und Frl. T. Toral[3]) für Kohlenstoff und Stickstoff, von W. Cawood und H. S. Patterson[4]) für Kohlenstoff, Stickstoff und Fluor, von A. F. Scott und F. H. Hurley[5]) für Natrium, von J. I. Hoffman und G. E. F. Lundell[6]) für Aluminium, von J. H. Křepelka und

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **229**, 49 (1936). — [2]) Physical Rev. [2] **52**, 885 (1937). — [3]) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb **145**, 948 (1936); Monatsh. f. Chem. **69**, 342 (1936); An. Soc. Espaň. Fis. Quim. **35**, 42 (1937). — [4]) Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A. **236**, 77 (1936). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 2078 (1937). — [6]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **18**, 1 (1937).

M. Kočnar[1]) für Arsen, von E. Moles[2]) für Jod, von G. P. Baxter und F. D. Tuemmler[3]) für Europium, von G. P. Baxter, J. H. Faull und F. D. Tuemmler[4]) für Blei. Alle diese Arbeiten haben entweder bisherige Atomgewichte bestätigt oder zu einer Änderung der Tabelle noch nicht geführt. O. Hönigschmid und R. Sachtleben[5]) weisen schließlich darauf hin, daß bei ihrer Bestimmung des Atomgewichts des Radiums keine Korrektur für die Beeinflussung der Gewichte der Radiumsalze durch ihre Wärmeentwicklung angebracht worden ist. Wenn man diesen Effekt berücksichtigen würde, so müßte das Atomgewicht um 0,01 bis 0,02 Einheiten erhöht werden. Eine Änderung des Atomgewichts des Radiums ist aber einstweilen nicht vorgenommen worden. R. Fresenius.

Vakuumtechnik und Druckmessung. Die Grundlagen der Vakuumtechnik für das chemische Laboratorium hat G. Mönch[6]) eingehend besprochen. Im einzelnen wird die Wirksamkeit und Arbeitsweise von Pumpen, Manometern, Hähnen und Ventilen sowie die Art der Herstellung von Übergangsverbindungen und ihrer Werkstoffe erörtert.

Ein Differentialmanometer für hohe Drucke haben S. G. Gerassimow und S. A. Tschudow[7]) beschrieben. Dieses ist als ein zur Hälfte mit Quecksilber gefülltes U-Rohr konstruiert, das teils aus Glas, teils aus Stahl besteht. Als normaler Arbeitsdruck werden 150 bis 180 at angegeben.

Für Bimetall-Hochvakuummanometer hat H. Seemann[8]) in Ergänzung der Mitteilung von H. Klumb und Th. Haase[9]) angegeben, daß es möglich ist, auch gegen Quecksilber unempfindliche Bimetallstreifen von nur 0,004 *mm* gleichmäßiger Dicke herzustellen. Es wird aber darauf hingewiesen, daß Störungen durch das veränderliche Krystallgefüge der Bimetallstreifen und die Beladung mit Gasen und Dämpfen bei derartig dünnen Folien so erheblich werden können, daß die auf wenige Sekunden herabgesetzte Einstelldauer keinen Vorteil mehr bedeutet. Beim Erhitzen der Streifen zwecks Desorption der Gase und Dämpfe wird deren thermische Rollkraft und ihre Einstellung so stark verändert, daß eine Neueichung erforderlich ist.

Ein verbessertes Mikromanometer nach H. W. Smith[10]) für die rasche Messung geringer Drucke und Druckunterschiede besteht zunächst aus einer Metallgrundplatte mit Libelle und Nivellierschrauben. Auf dieser befindet sich an zwei Säulen ein Schrägmanometer mit einem Abfallwinkel gegen die Horizontalebene von 3°, dessen Einstellung mittels Mikrometerschrauben sehr genau erfolgen kann. Die Neigung des Manometerrohres ist ebenfalls für verschiedene Winkel einstellbar.

---

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **8**, 485 (1936). — [2]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **34**, 959 (1936). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1133 (1937). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 702 (1937). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 211 (1936). — [6]) Chem. Ztg. **60**, 465 (1936); Einzelheiten ferner bei G. Mönch, Vakuumtechnik im Laboratorium, Verlag R. Wagner Sohn, Weimar. — [7]) Ber. Allruss. wärmetechn. Inst. (russ.) Nr. 8, 23 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4184 (1936). — [8]) Physik. Ztschrft. **37**, 446 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1974 (1936). — [9]) Physik. Ztschrft. **37**, 27 (1935). — [10]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 151 (1936).

Für die Messung geringer Druckunterschiede bei hohen Absolutdrucken sind nach E. Schmidt[1]) Ringwaagen nur in beschränktem Maße geeignet. Es wird daher eine neue Anordnung beschrieben, die von der Kreisform abgeht. Dabei sind in einem geraden Waagebalken zwei parallele cylindrische Rohre eingeschraubt, deren untere Enden durch einen Rohrbügel verbunden sind. Der Druckunterschied zwischen den Rohren wird durch Gewichte ausgeglichen, die auf Waagschalen aufgelegt werden.

Über ein einfaches Mikromanometer hat O. Beeck[2]) berichtet. Mit diesem kombinierten Öl-Quecksilbermanometer können rasche Dampfdruckmessungen leicht zu verdichtender Gase durchgeführt werden, und bei gleichzeitiger Verwendung einer Öldiffusionspumpe läßt sich die Hochvakuumapparatur frei von Quecksilber halten. Für die Erzielung großer Genauigkeiten, die nur wenig denen eines Mc Leod-Manometers nachstehen, ist das Gerät in einen Thermostaten einzusetzen.

Ein elektrisches Druckdilatometer von E. Cohen und A. K. W. A. van Lieshout[3]) erlaubt es, nicht nur den Einfluß des Druckes auf die Temperatur polymorpher Umwandlungen quantitativ zu bestimmen, sondern gleichzeitig die Umwandlungsgeschwindigkeit festzulegen. Das Prinzip des Gerätes ist folgendes: Die bei der polymorphen Umwandlung auftretende Volumenänderung bewirkt eine Änderung im Stande einer Quecksilbersäule, die den in diese untergetauchten Teil eines Platindrahtes verlängert bezw. verkürzt. Durch Messung des elektrischen Widerstandes des aus dem Quecksilber herausragenden Teiles dieses Drahtes kann man zu jeder Zeit dessen Stand und damit den Verlauf der Umwandlung messend verfolgen. Vorläufige Messungen der Umwandlung graues Zinn → weißes Zinn ergaben, daß es mit dem neuen Dilatometer gut möglich ist, den Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur genau zu verfolgen.

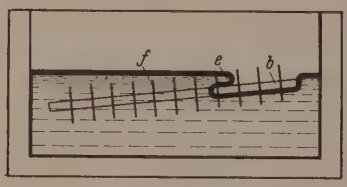


Abb. 28.

Auf eine neue Capillarerscheinung und ihre Anwendungsmöglichkeit insbesondere für mikromanometrische Messungen hat E. Röbbelen[4]) aufmerksam gemacht. Der Verfasser geht von folgender Beobachtung aus: In eine stehend angeordnete plangeschliffene Platte a (Abb. 28) wird unter einem Winkel von nur wenigen Graden Neigung gegenüber der Waagerechten eine 1,6 *mm* tiefe und ebenso breite Rille b eingefräst. Vor dieser Platte wird im Abstand von 0,5 *mm* eine

[1]) Ztschrft. d. Vereins deutsch. Ing. **80**, 635 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1580 (1936). — [2]) Rev. scient. Instruments **6**, 399 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3542 (1936). — [3]) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Proc. **39**, 596 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1389 (1936). — [4]) Ztschrft. f. techn. Phys. **17**, 95 (1936).

Glasplatte c mittels eines rahmenartigen Dichtungsstreifens d befestigt. Wenn diese küvettenartige Vorrichtung bis zur mittleren Höhe der schwach geneigten Rille mit einer gut netzenden Flüssigkeit gefüllt wird, so bildet sich in der Niveauhöhe an der Stelle der Überschneidung der Rille eine Ausbiegung in der zeigerartigen Form e. Die Umrißlinie dieses Zeigers hebt sich scharf ab gegen die auf der Platte a angebrachten Teilstriche f.

Dieses Prinzip wird daraufhin für ein Mikromanometer angewendet. Bei diesem wird auf die Oberfläche eines Cylinders aus Metall oder aus Glas eine Rille in Schraubengangform eingearbeitet. Dieser Innenteil wird von einem weiteren Cylinder aus Glas umschlossen, so daß ein schmaler Zwischenraum gebildet wird, in dem sich die Manometerflüssigkeit befindet. Bei dem im einzelnen beschriebenen Gerät gelang es auf diese Weise, ohne optische Hilfsmittel Drucke von 0,01 *mm* WS abzuschätzen. Hinsichtlich weiterer Einzelheiten wird auf die ausführliche Originalarbeit verwiesen.

Neue Formen[1]) des Quecksilber-Schwimmerventils für Hochvakuumarbeiten hat H. Lux[2]) entwickelt. Zum Einstellen der Höhe des Quecksilbers dient hier statt des sonst üblichen gefetteten Hahns eine für Quecksilber undurchlässige Sinterglasplatte. Will man das Ventil schließen, so braucht man nur den oben befindlichen Hahn zu öffnen, worauf die Außenluft das Quecksilber bis zu den Schliffen der Schwimmer hochdrückt. Pumpt man wieder aus, so sinkt das Quecksilber, das Ventil ist geöffnet. Eine Bremscapillare für das Quecksilber sichert das ruhige Öffnen und Schließen des Ventils. Derartige Schwimmerventile lassen sich in einem Wärme- oder Kältebad oder in einem Thermostaten unterbringen, was bei der sonst benutzten Form wegen der gefetteten Hähne nicht möglich ist. Manche schwerer flüchtige, namentlich organische Substanzen werden dadurch der exakten Fraktionierung und Untersuchung in der Stockschen Hochvakuumapparatur zugänglich.

Ein Rückschlagventil für weite Vakuumleitungen hat L. Ramberg[3]) beschrieben, das vor allem für Verdunstungsgeräte entwickelt worden ist. Es besteht aus einem senkrecht angeordneten Rohr von 12—15 *mm* Weite. Dieses ist mit einem Schliff in ein Anschlußrohr derart eingesetzt, daß sein plangeschliffener unterer Rand in dessen zu einer Kugel aufgeweiteten Teil hineinragt. Unterhalb dieses Randes befindet sich eine Scheibe aus weichem Paragummi mit ebener Oberfläche; diese wird durch einen 0,5 *mm* starken Draht getragen und durch ein nach unten U-förmig gebogenes Drahtstück etwa 5 –7 *mm* entfernt vom unteren Rand gehalten. Beide Drähte sind in einen Gummistopfen eingesetzt, der ein etwa 30 *mm* weites, in gleicher Höhe angesetztes waagerechtes Rohrstück abschließt. Dieses Ventil ermöglicht in zahlreichen Fällen einen Ersatz von Ölpumpen durch Wasserstrahlpumpen.

---

[1]) DRGM. 1281371, 1281372. — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **226**, 21 (1935). — [3]) Svensk Kemisk. Tidskrift **48**, 99 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107, II, 1388** (1936).

Einen einfachen Quecksilberverschluß, durch den eine Quecksilberpumpe von der Versuchsapparatur abgesperrt werden kann, haben T. Riches und W. B. Mann[1]) beschrieben. Die beiden Geräte sind durch ein ⊣ Stück verbunden. In das senkrechte Rohr ist eine Stahlkugel eingepaßt, die von dem Quecksilber, das von unten aus einem Vorratsbehälter eintritt, bis kurz oberhalb der Einmündung der Pumpenleitung gegen einen Anschlag hochgedrückt wird. Dadurch wird dem Quecksilber der Weg zur Apparatur versperrt; es muß daher in dem seitlichen Rohr der Pumpenleitung hochsteigen und gegen die Stahlkugel drücken, so daß die Apparatur abgeschlossen ist. Für das „Öffnen" nimmt das Quecksilber die auf ihm schwimmende Stahlkugel mit herunter.

Für die Druckregelung bei Vakuumdestillationen hat G. Goethals[2]) den von G. H. Jacobs[3]) angegebenen Druckregler nach dem Solenoidsystem dahin abgeändert, daß er die Drahtelektrode mittels Vakuumschlauchs in einem Glasrohr beweglich anordnet und dadurch die Einstellung auf verschiedene Druckbereiche ermöglicht. Ferner wird als Manometerflüssigkeit statt der bisher verwendeten 78%igen Schwefelsäure solche von 93% (geringere Dampftension!) verwendet. Als Solenoidkern dient ein am unteren Ende mit einem Kautschukstopfen versehenes Pyrexglasrohr, in dem die Eisendrähte in Firnis eingebettet sind. Auch die Verbindung der Pufferflasche mit den einzelnen Rohrleitungen wird zweckmäßiger gestaltet. Der Apparat dient nur als Druckregler, für die Druckmessung wird ein ähnlich konstruiertes Manometer verwendet.

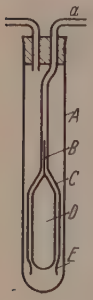


Abb. 29.

Ein empfindliches Absperrventil empfiehlt E. L. Green[4]) vor allem für die Ausfällung von Sulfidniederschlägen; ein Zurücksteigen der Lösung in das Zuführungsrohr des Schwefelwasserstoffs ist ausgeschlossen. In dem Absorptionsgefäß A (Abb. 29) erweitert sich das Einleitungsrohr a zu der bei E eingeengten Glocke C. In dieser befindet sich mit nur wenig Zwischenraum das Hohlgefäß D, das in die Spitze B ausläuft. Bei dem Einströmen von Gas wird das Ventil heruntergedrückt, bei dem Beginn des Zurücksteigens von Flüssigkeit wird es emporgehoben und schließt das Rohr ab.

H. Brückner.

Qualitative und quantitative Spektralanalyse[5]). Es besteht wohl kein Zweifel darüber, daß die Entwicklung spektralanalytischer Verfahren für Metalle und Metall-Legierungen nur einen ganz beschränkten Bereich von Stoffen umfaßt, die zukünftig damit untersucht werden können. Allein schon die Inhomogenität der Substanzen verlangt nach Verfahren, in denen Lösungen untersucht werden können, und hierfür gibt es zwei prinzipiell verschiedene Wege: entweder man untersucht die Lösung direkt, verdampft sie und bringt sie alsdann in den Energie-

[1]) Journ. scient. Instruments **12**, 298 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3951 (1935). — [2]) Natuurwetensch. Tijdschr. **18**, 18 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 822 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 117 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 40 (1936). — [5]) Fortsetzung; vergl. diese Ztschrft. **106**, 193 (1936); **112**, 32 (1938).

strom (Flamme), oder man isoliert die gelösten Salze wieder als feste Stoffe und verdampft sie alsdann im Energiestrom. Hier gibt es wiederum zwei Möglichkeiten: entweder man trocknet die Lösung auf einer Hilfselektrode ein (Kohle, Metall), oder man schlägt sie elektrolytisch nieder und verdampft sie alsdann auf der Hilfselektrode.

Die vor allen Dingen von H. Lundegårdh[1]) entwickelte Methode der Flammenspektroskopie hat von ihm selbst weitere Bearbeitung erfahren und bezüglich der Gleichmäßigkeit der Intensität wie auch bezüglich der Emissionsqualität eine bemerkenswerte Bereicherung erfahren. Da der Verfasser nicht nur mit der Flamme, sondern auch mit dem Tauchfunken arbeitet, ist er in der Lage, die Gleichmäßigkeit beider zu verfolgen, vor allen Dingen aber auch den Einfluß zusätzlicher Elemente zu untersuchen. Während das Verhältnis der Intensität der Linie eines Elementes zu derjenigen „neben ihr", also des Untergrundes — außerhalb des Photoeffektes, auf den F. Eisenlohr seine Methode stützt — in der Flamme ein sehr zufriedenstellendes ist, gilt ein gleiches nicht vom Funken. Wenn der Gasdruck und die Luftzufuhr genügend konstant gehalten werden, so ist auch die Flammentemperatur befriedigend konstant. Es sind dann auch größere Mengen zusätzlicher anderer Elemente ohne besonderen Einfluß auf sie wie auch auf das Intensitätsverhältnis. Dies trifft auch dann zu, wenn, wie bei großer photographischer Dichte, reichlich Banden vorhanden sind. Demgegenüber treten sowohl im Funken- wie im Bogenspektrum stärkere Schwankungen in der Lichtstärke wie auch in der Emissionsqualität auf. Die der ersteren beruhen auf der unregelmäßigen Funkenfolge, die im Tauchfunken jedoch ohne besonderen Einfluß sind. Störender dagegen sind diejenigen der Qualität als Folge der Gegenwart zusätzlicher Salze. Daher ist hier das Intensitätsverhältnis der Linien nicht mehr so gleichmäßig.

Zur Erläuterung der Anregungsbedingungen in diesen Fällen werden die Verbesserungen am Brenneraggregat, am Tauchfunken und am Mikrophotometer mitgeteilt; ferner werden die Versuchsresultate dazu gegeben.

Diese ausführlichen und durch eine Reihe von Zeichnungen erläuterten apparativen Verbesserungen können hier leider aus Raummangel nicht wiedergegeben werden. Bei den Abbildungen handelt es sich um detaillierte Konstruktionszeichnungen, wie sie bei H. Lundegårdh[2]) schon früher zu finden sind.

Die Lichtemission der Luft-Acetylenflamme. Bei den vom Verfasser empfohlenen Gasmengen und -drucken der Luft-Acetylenflamme werden nur 60% der theoretisch notwendigen Luftmenge dem Brenner selbst zugeführt; der Rest strömt also von außen zu und führt zu einer Oberflächenverbrennung und damit zu der notwendigen Temperaturhöhe. Wird diese nicht erreicht, so machen sich Einflüsse von seiten der Anionen, vornehmlich des hier zumeist anwesenden Chlors geltend. Es gilt dies aber auch von den Kationen, und hier kommen

[1]) Lantbruks-Högskolans Ann. **3**, 49 (1936). — [2]) Die quantitative Spektralanalyse der Elemente II, S. 27, 29, 30, 40, 41 (1934).

drei Möglichkeiten in Betracht: 1. eine Störung durch Banden, 2. eine Fremdanregung und 3. eine meßbare Verminderung der Flammenenergie, die zur Verdampfung und Dissoziation der Salze erforderlich ist bezw. beansprucht wird. Diese letztere tritt jedoch nur sehr selten ein. Die erstere Störung macht sich bei großen Mengen von Natrium, Magnesium und Calcium geltend, doch bleibt das Intensitätsverhältnis auch bei einer 100—200%igen Verdunkelung des Untergrundes erhalten. Der zweite Einfluß kommt bei den hohen, hier zur Anwendung gelangenden Salzverdünnungen nicht zur Geltung. Hierzu einige der angegebenen Zahlen: die Alkalimetalle machen sich selbst in einem 10—50fachen Überschuß auf die Magnesiumlinie 2852 nicht bemerkbar und die Intensität der Calciumlinie 4226,7 wird selbst von der 1000fachen Menge Lithium, Kalium und Natrium nicht beeindruckt. Da außerdem stets mit Vergleichslösungen gearbeitet wird, lassen sich solche Störungen durch geeignete Zusätze ausschalten.

Neben der absoluten Höhe der Flammentemperatur spielt aber noch deren lokale Verteilung, weiterhin ihr chemisch verschiedener Charakter oxydierender und reduzierender Art und endlich die Flüchtigkeit und Dissoziierbarkeit der eingebrachten Salze eine wesentliche Rolle für die Emission. Intensitätsmessungen am kontinuierlichen molekularen Spektrum der Flamme zeigten höchste Werte kurz unterhalb ihres blauen Kegels, darüber ein starkes Abfallen zu einem flachen Minimum, eine kurze Konstanz auf $^1/_6$ bis $^1/_4$ des Höchstwertes in etwa 30 *mm* Abstand von der blauen Spitze und endlich von da ab ein langsames Absinken bis zur Gesamthöhe von 170 *mm*. Die mit den verschiedensten Salzen beladene Flamme zeigt bei den Alkalien eine Verschiebung des Intensitätshöchstwertes und von diesem ab ein gleichmäßiges, aber kräftiges Abfallen, so daß 50% desselben in 60—70 *mm* Abstand von der Flammenbasis noch vorhanden sind. Diese Elemente zeigen auch die stärkste Verschiebung des Maximums nach den höheren Teilen der Flamme. Bei den Erdalkalien ist sie geringer. Das Magnesium hat ein breites Maximum und entspricht also den beiden vorherigen. Mangan und Thallium entsprechen den Alkalien, Kobalt und Eisen haben ihr Maximum zwischen demjenigen der Alkalien und Erdalkalien und dasjenige des Chroms fällt mit der blauen Spitze zusammen, ist also das niedrigst gelegene. Es ändert ferner seine Lage mit der Wellenlänge, so daß deren höherem Wert auch ein höher gelegenes Maximum entspricht. Örtliche Unterschiede zwischen Flammenmantel und blauem Kegel machen sich ebenfalls bemerkbar. Elemente hohen Ionisationspotentials erscheinen nicht im Spektrum des ersteren, dagegen in dem des letzteren, so As, Sb, Sn, Bi, Cd, Au und Pt. Hier treten auch die Kohlenstofflinien, die Wasser- und die Kohlenwasserstoffbanden bevorzugt auf. Im Mantel erscheinen kaum Banden, und seine Emission ist eine ganz andere als die des Kegels; sie gleicht mehr dem Funkenspektrum. Die Flüchtigkeit und die thermische Dissoziation ist hier offenbar nicht von besonderem Einfluß, da gerade der Siedepunkt und die Dissoziationstemperatur der Alkalichloride sehr hoch liegen.

Für den praktischen Gebrauch folgen daraus einige Winke bezüglich der Brennerstellung und der Wahl der Leitmetalle.

Die Lichtemission des Tauchfunkens. Während die Emission der Flamme überwiegend ein Temperaturprozeß ist, spielt beim Funken die elektrische Induktion eine dominierende Rolle. In der Flamme kommen gegenseitige Beeinflussungen der Elemente nur bei Atomen geringen Emissionspotentials und hoher Konzentration in Betracht, dagegen im Funken schon bei geringeren Konzentrationen und in größerer Ausdehnung. In Frage kommen vor allen Dingen die Alkalimetalle, und es wurde der Einfluß von 0,1 m-Natriumchloridlösungen auf verdünnte Lösungen einer großen Zahl von Elementen studiert. Auf Einzelheiten der Versuchsdaten kann hier nicht eingegangen werden; es muß vielmehr auf das Original verwiesen werden. Es sei jedoch folgendes hervorgehoben: Die Empfindlichkeit der Elemente entspricht ihrer Stellung im periodischen System derart, daß die Reihen 2, 3, 4, 6 und 8 mit geringen Werten jener beginnen (Alkalimetalle); sie steigen dann stark zu denen der Erdalkalien (Be, Mg u. f.), fallen nunmehr zu denjenigen von B, Al, Sc und den seltenen Erden. Dann fällt die Empfindlichkeit in den kurzen Reihen zu den wenig empfindlichen Halogenen, während sie in den langen Serien durchweg hoch ist. In den Reihen 5, 7 und 9 — anfangend mit Cu, Ag und Au — beginnt sie hoch, fällt dann aber über die wenig empfindlichen Elemente As, Sb und Bi wieder zu den Halogenen ab. Es findet nur eine Empfindlichkeitssteigerung statt bei Anwesenheit großer Mengen von Elementen geringen Ionisationspotentials, und es läßt sich diese Steigerung durch einen Faktor Q_{Na} ausdrücken, der angibt, um wieviel die Konzentration des betreffenden Elementes gesteigert erscheint. Ist dieser Faktor z. B. 2, so zeigt er an, daß die Konzentration auf das 2fache gehoben zu sein scheint. Dieser Faktor steht nun in enger Beziehung zur Frequenz des Atoms bezw. zum reziproken Wert der Wellenlänge (v). Es zeigt sich, daß $Q_{Na} \cdot \frac{1}{v}$ für die Atomserien nahezu konstant ist. So werden die Linien des ionisierten Cadmiumatoms 2mal so stark verstärkt als die des neutralen.

Die Veränderung der Linienintensität in Gegenwart von Alkalien geht im allgemeinen entgegengesetzt dem Ionisierungspotential. Ähnlichen Einfluß auf die Emission haben andere Elemente mit niedrigem Ionisierungspotential, wie die Erdalkalien, während in Gegenwart von Stoffen mit hohem Potential, wie Zink und Schwefel, die Einwirkung undeutlich wird. Was die relativen Konzentrationsverhältnisse anbelangt, scheinen Elemente mit hohem Ionisierungspotential, wie Zink und Arsen, empfindlicher gegenüber Änderungen des Alkaliüberschusses zu sein als Stoffe mit niedrigem. Gewisse Elemente sind sehr empfindlich gegenüber einem Überschuß an Anionen; so wirkt das Nitrat-Ion hemmend auf Arsen, Kupfer und Quecksilber in salzsaurer Lösung.

Die erwähnten Verhältnisse treten gewöhnlich unabhängig auf von der angewendeten Kapazität und Selbstinduktion. Bei ganz niedriger

Kapazität (0,005 μ F) tritt eine Schwächung der Linien bei hohem Alkaligehalt ein, bei hoher (0,015 μ F) werden die meisten verstärkt. Die Selbstinduktion hat eine entgegengesetzte Wirkung auf den Faktor. Die Empfindlichkeit der Resonanzlinien steigt, wenn die Kapazität abnimmt und wenn kein Alkaliüberschuß vorhanden ist. In Gegenwart von Alkali tritt das Entgegengesetzte ein. Es ist somit für den praktischen Fall wohl angebracht, den Einfluß der Elemente niederen Ionisationspotentials auszuschalten, was dadurch erreicht wird, daß man sie entfernt oder aber die gleiche Menge den Standardlösungen zusetzt. Hierbei hat man den Vorteil, daß das Spektrum der Elektroden und ihrer Verunreinigungen schwächer wird und die Kohlenwasserstoff-Banden weniger stören. Man arbeitet am besten konsequent mit den Lösungen der Chloride und, wo dies wie bei Silber, Thallium und höheren Bleikonzentrationen nicht möglich ist, mit den Nitraten und dann selbstverständlich in gleicher Weise auch bei den Standards. Hohe Kapazität und verhältnismäßig geringe Selbstinduktionen sind die besten elektrischen Bedingungen.

Die Untersuchungen zeigen, daß in der Flamme die Temperatur und das Reduktions- und Oxydationspotential von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Der Einfluß verschiedener Atome aufeinander ist unbedeutend. Im Funken wird das Leitvermögen im Funkenfeld durch die Salzmenge kompliziert, und es treten Fremdanregungen zwischen den Atomen auf.

Einen weiteren Beitrag für die Verwendung der Flamme bringt J. Heyes[1]), und zwar durch unmittelbare photoelektrische Auswertung. Er folgt dabei einem Verfahren von W. H. Jansen, J. Heyes und C. Richter[2]), die am Beispiel der Alkalien gezeigt haben, daß eine genaue unmittelbare Messung der Linienintensität dann möglich ist, wenn man zur Anregung der Spektren die Flamme benutzt und weiterhin zur Steigerung der Empfindlichkeit und Beseitigung der Intensitätsschwankungen der Lichtquelle die Summe der von einer Linie ausgestrahlten Intensität über eine gewisse Zeit mißt. Sie bringen daher die zu untersuchende Probe in Lösung, zerstäuben sie in der Flamme und messen die Intensität der durch ein Spektrometer ausgeblendeten Linie mit einer Photozelle, deren Photostrom ein Elektrometer auflädet. Die hierzu notwendige Zeit ist dann dem Photostrom und damit der Lichtintensität umgekehrt proportional, wobei die letztere von der Konzentration der Lösung abhängt.

G. Thanheiser und J. Heyes[3]) haben die Brauchbarkeit dieser Methoden auch für die Bestimmung von Mangan und Chrom in Stählen geprüft; sie wird nachstehend eingehender besprochen[4]). Die Beschreibung der Apparatur muß allerdings hier aus Raummangel unterbleiben; sie

[1]) Angew. Chem. **50**, 871 (1937). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **174**, 291 (1935). — [3]) Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung **19**, 113 (1937). — [4]) Siehe hierzu auch W. H. Jansen und J. Heyes, Ztschrft. f. physiol. Chem. **211**, 75 (1932); Ztschrft. f. physik. Chem. A **168**, 257 (1934); W. H. Jansen, J. Heyes und C. Richter, Ztschrft. f. physik. Chem. A **168**, 267 (1934); **171**, 268 (1934).

stellt eine Weiterentwicklung der Lundegårdhschen Flammenanregung dar, arbeitet mit dem von den oben zitierten Autoren bereits benutzten Zerstäuber, verwendet einen Monochromator von Zeiss mit Glasoptik, eine Photozelle und ein Elektrometer nach Lindemann.

Nach Prüfung des Verfahrens an einer konstanten Lichtquelle durch Bestimmung des mittleren Fehlers wurde seine Genauigkeit für Mangansalzlösungen verschiedener Konzentration ermittelt; dabei wurde eine Steigerung des Fehlers festgestellt, jedoch nicht über 1%. Die verwendeten Lösungen enthielten, entsprechend den Bedingungen bei Stählen, Eisen in überwiegender Menge, und die Untersuchungen zeigten eine lineare Beziehung zwischen Photostrom und Mangankonzentration beim Schwanken des Gehaltes von 5 bis 400 *mg/l*. Unbekannte Konzentrationen lassen sich, wie üblich, aus dieser Kurve entnehmen. Für Chrom und auch für die übrigen in Stählen vorkommenden Metalle wie Kupfer, Kobalt, Nickel und Vanadin gilt das gleiche. Die Linien der genannten Metalle stören sich nicht gegenseitig im Flammenspektrum; ob dies auch bezüglich der Anregung gilt, wird nicht ausdrücklich erwähnt. Wichtig ist in dieser Beziehung nur die Bemerkung, daß beim Vorliegen mehrerer der genannten Elemente in einer Probe die einzelnen Linien eines Spektrums nacheinander ausgewertet werden können. Über die Ausdehnung des Verfahrens auf Kupfer berichtet J. Heyes[1]).

Hierzu eine kritische Stimme: W. Schuhknecht[2]) gelang die Lundegårdhsche Arbeitsweise bei K_2O-Gehalten unter 0,05% nicht, da diese größere Belichtungszeiten erfordern und mit deren Wachsen die Wirkung der Zerstäuberdüse inkonstant wird. Serienuntersuchungen kaliarmer Bodenauszüge erfordern daher sehr lichtstarke Spektrographen. Ähnliches gilt in diesen Fällen auch von der direkten lichtelektrischen Messung[3]). Der Verfasser verwendet daher an Stelle des Spektrographen ein Farbfilter und eine Photozelle. Bezüglich der Einzelheiten der Apparatur ist das Original einzusehen. Es läßt sich Kalium in kaliarmen Lösungen auch in Gegenwart von Calcium und Natrium mit zufriedenstellender Genauigkeit bestimmen.

So wertvoll diese Bemühungen ohne Zweifel sind, so vermögen sie doch nicht die Lücke zu schließen, die sie bezüglich des Umfanges der erfaßbaren Elemente offen lassen. Die stärkere elektrische Anregung im Bogen und Funken kann auch für gelöste Salze nicht entbehrt werden, und so sind die Bemühungen, auf feste Elektroden gebrachte Lösungen zu verdampfen, so wie sie G. Scheibe und A. Rivas[4]) und neuerdings A. Rivas[5]) aufgewendet haben, sehr zu begrüßen.

Die Methode bezweckt, die zu untersuchende Substanz aus ihrer Lösung in fester Form, und zwar in Kohle, also auf der trockenen Kohle zu verdampfen.

---

[1]) Angew. Chem. **50**, 492 (1937). — [2]) Angew. Chem. **50**, 299 (1937). — [3]) Siehe Jansen, Heyes und Richter, a. a. O. — [4]) Angew. Chem. **49**, 443 (1936); vergl. diese Ztschrft. **107**, 357 (1937). — [5]) Angew. Chem. **50**, 903 (1937).

Die Methodik besteht somit in folgendem: Kohlen der Firma Ruhstrat, Göttingen, von 4,8 *mm* Durchmesser und 8 *mm* Höhe werden zwecks Reinigung zunächst während 1 min abgefunkt. Auf die noch heißen Enden bringt man mit einer Mikropipette z. B. 0,01 *ccm* der zu untersuchenden Flüssigkeit. Nach deren Absorption läßt man den Funken zwischen den beiden stets in gleichem Abstand befindlichen Elektroden (Glasplättchen) übergehen. Aus dem aufgenommenen Spektrum sucht man zwei nahe benachbarte Linien des Grundelementes und des Zusatzelementes. Der Photometerwert der ersteren l_g sei b_x, der der letzteren l_z sei a_x aus der unbekannten Konzentration k_x. Sie bilden zusammen das Verhältnis $a_x : b_x$. In ähnlicher Weise verfährt man mit drei Lösungen bekannter Konzentration, deren Verhältniswerte mit den drei zugehörigen Konzentrationswerten drei Punkte und daraus eine Kurve ergeben. Aus ihr läßt sich in bekannter Weise der Konzentrationswert für das Verhältnis $a_x : b_x$ entnehmen. Die Steilheit der erhaltenen Geraden zwischen zwei Punkten und die Abweichungen der einzelnen Werte vom Durchschnittswert geben einen Anhalt für die Genauigkeit des Verfahrens.

Der Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Steilheit wie auf die Reproduzierbarkeit wird untersucht. Auf die erstere ist von Einfluß erstens die Photoplatte selbst. Harte Platten haben eine größere Steilheit als weiche; ferner ist die Steilheit der graphischen Platte B von Perutz größer als die der Agfa-Kontrast-Platte (5^0 Sch) von derselben Firma. Zweitens sind Art und Zusammensetzung des Entwicklers von Einfluß. In alkalischem Medium entwickelt Metol weich, Hydrochinon hart, und zwar entwickelt es härter in Natronlauge als in Natriumcarbonatlösung. Ein Kaliumjodidzusatz steigert die Härte, wie sie auch durch Vermehrung dieser Bestandteile erhöht wird, während die Entwicklungszeit wieder mildernd wirkt. Man wird diese Faktoren so einstellen, daß bei größter Steilheit doch die kleinste und die größte Schwärzung noch im geradlinigen Teil der Kurve auftreten. Die Natur des Anions der Metallsalze ist ebenfalls von kleinem Einfluß auf die Steilheit der Kurve, denn bei Chlor-Ionen liegen die Schwärzungswerte etwas höher als bei Nitrat-Ionen. Auch die Wellenlänge bleibt nicht ohne Einfluß, da mit höheren Werten derselben die Steilheit zunimmt.

Um eine befriedigende Reproduzierbarkeit zu erhalten, sind verschiedene Faktoren zu beachten, da nicht nur die Einzelintensitätswerte, sondern auch die Intensitätsverhältnisse stark schwanken. Bei einer Lösung von 0,32% Nickel in Eisen schwanken die Einzelwerte der Nickellinie um max. 40% um den Durchschnittswert, und selbst das Intensitätsverhältnis einer Nickellinie zu einer benachbarten Eisenlinie schwankt mit max. 6,4% um den Durchschnittswert. Es wird daher von der bisher üblichen Weise abweichend verfahren. Durch Änderung der Lampenspannung am Photometer kann man nämlich erreichen, daß die Intensität der Linie des Grundelementes, hier des Eisens, bei allen Spektren die gleiche ist. Dann erhält man für die Intensität der Linien des Zusatzelementes, hier Nickel, recht große Konstanz, und es wird dann auch die prozentuale Abweichung der Einzelwerte vom Durchschnittswert sehr

klein. Dann hält sich aber auch die Spannung der Lampe innerhalb nicht zu weiter Schwankungen (0,36 V bei durchschnittlich 3,76 V); auch war es nicht nötig, die zulässige Maximalspannung dieser Lampe (4 V) zu überschreiten und endlich blieb auch der Ausschlag des Lichtzeigers für die Nickellinie innerhalb der Skala.

Die zweite Bedingung für reproduzierbare Intensitäten ist die Konstanz der Stromstärke im Sekundärkreis; sie wird durch ein Hitzdrahtinstrument beobachtet und durch einen Regulierwiderstand im Primärkreis hergestellt. Die dritte Bedingung ist eine Konstanz der Belichtungszeit, die durch eine im Primärkreis befindliche Uhr automatisch bewirkt wird. Die vierte Bedingung ist die Gleichheit der Abfunkzeit, die heute richtiger mit Vorfunkzeit bezeichnet wird. An fünfter Stelle ist die Flüssigkeitsmenge zu beachten, und zwar zeigt sich, daß im allgemeinen ihr Einfluß erst dann zur Geltung kommt, wenn es sich um sehr kleine Flüssigkeitsmengen handelt. Sechstens hat auch das angewendete Lösungsmittel einen Einfluß, und zwar sowohl hinsichtlich der Art der Lösungssäure (Salzsäure oder Salpetersäure) als auch bezüglich der Säuremenge bezw. -konzentration. Daß siebtens Kapazität und Selbstinduktion gleich zu halten sind, bedarf wohl keiner besonderen Bestätigung. Gewöhnlich wurde ohne Selbstinduktion mit 3000 *cm* Kapazität, bei schwächeren Linien mit 6000 *cm* Kapazität gearbeitet. Um endlich achtens die Ungleichmäßigkeit der Photoplatte auszuschalten, ohne eine größere Zahl von Aufnahmen machen zu müssen, wählt man aus 4 Spektren den Mittelwert oder aber aus einem Spektrum eine Linie des Zusatz- und zwei oder drei Linien des Grundelementes, oder aber eine Linie des Grundelementes und mehrere des Zusatzelementes. Dabei bleibt aber zu beachten, daß der Linienabstand nicht zu groß gewählt werden darf.

Daß auf diese Weise die größtmögliche Konstanz der beeinflussenden Faktoren erreicht und damit auch diejenige der Intensität erreicht ist, wird am Vergleich mit der chemischen Analyse gezeigt. Dieser zeigt in zwei von drei Fällen Abweichungen von rund 2% gegenüber dem chemischen Wert und eine dritte größere. Diese letztere wird auf einen Irrtum der chemischen Analyse zurückgeführt. Diese Genauigkeit ist nicht von einer eng begrenzten Einhaltung der Faktoren abhängig, vielmehr können sie geringen Änderungen unterliegen. So konnten auch Abweichungen von nur etwa 1% beobachtet werden. Hier muß darauf verwiesen werden, daß es sich bei der Rivalität der beiden Methoden um Konzentrationsbereiche handelt, in denen beide sozusagen zu Hause sind, und aus diesem Grunde sind die Versuche des Verfassers besonders zu begrüßen.

Aufnahme im Bogen. Die geschilderte Methodik läßt sich auch in dem empfindlicheren Bogen verwenden; der Bogen liefert befriedigende Resultate. Unregelmäßigkeiten bei seinem Brennen werden dadurch beseitigt, daß man eine seitliche Verschiebung am Funkenstativ mechanisch mit Hilfe einer Schraube ausgleicht oder die Belichtung unterbricht und sie auf anderer Stelle der Platte wieder aufnimmt und die Photometeraus-

schläge später summiert (Integralverfahren). Durchführung und Genauigkeit werden an der Untersuchung der bekannten spektralreinen Eisensorten auf Ni, Cu, Mo und Al dargetan. Vom Hilger-Eisen, sowie von demjenigen des National Physical Laboratory in London liegen quantitative Aussagen vor, vom Carbonyleisen der I. G. Farben-Industrie dagegen nicht. Verwendet wird ein G. A. Steinheil G H-Spektrograph mit Quarz-Sylvin-Triplet, Cornuprisma (Basis 65 *mm*) und Kameraobjektiv von 1600 *mm* Brennweite. Über die Durchführung und aus den Tabellen der Befunde können hier keine Einzelheiten gegeben werden, doch sei folgendes hervorgehoben: Die Nickelbestimmung ergab im Carbonyleisen 0,046%, im Hilger-Eisen 0,051 und im Nat. Phys. Lab.-Eisen 0,0247%. Von diesen Werten stimmt nur der letztere mit den chemisch gefundenen innerhalb der Fehlergrenze überein, der vorletzte dagegen nicht. Die Differenz wird auf die chemische Bestimmung zurückgeführt. Die Kupferbestimmung gelingt bereits im Funken und ergab im Carbonyleisen 0,00067, im Nat. Phys. Lab.-Eisen 0,0017%. Bei der Mo-Bestimmung mußte berücksichtigt werden, daß das verwendete EisenIII-chlorid 0,0004% Mo enthielt. Danach ergaben sich für Carbonyleisen 0,0044, für Nat. Phys. Lab.-Eisen 0,0006 und für Hilger-Eisen 0,0012%. Nach dem chemischen Bericht liegen im letzteren 0,011% Mo vor, doch ist offenbar hier die Trennung des Molybdäns von Sn, Sb, As und V als komplexen Sulfiden nicht vollständig gewesen. Die Aluminiumbestimmung der drei Eisensorten ergab für das Carbonyleisen 0,0021, für das Hilger-Eisen 0,0012 und für das Nat. Phys. Lab.-Eisen 0,0158%. Hilger hat aus Mangel an Material den Al-Gehalt überhaupt nicht bestimmen können. Das Verfahren ist also dem chemischen überlegen; „man kann die Standardlösungen erstens sehr genau und zweitens von so beliebig feiner Abstufung der Konzentration herstellen, daß eine Interpolation, so nahe wie man will, immer möglich ist."

Diese letztere Bemerkung trifft eine äußerst wichtige Eigenschaft des Verfahrens, vor allen Dingen, weil in der Herstellung von Standardlösungen der verschiedensten Stufen und Reinheitsgrade die wäßrige Lösung alle Schmelzen bei weitem übertrifft.

In diesem und dem vorhergehenden Bericht sind die heute am weitesten entwickelten und wichtigsten Methoden der quantitativen Spektralanalyse in ihrer neuesten Form besprochen worden. Mannigfaltige andere Vorschläge früherer Berichte sind nicht weiter verfolgt worden, so daß es den Anschein erweckt, als ob die jetzt sichtbar werdenden Wege sich auch noch weiter entwickeln werden. Es darf aber nicht übersehen werden, daß die Methoden in der jetzt vorliegenden Form sogenannte Standardmethoden sind und daß das theoretisch mögliche absolute Verfahren noch nicht versucht worden ist. A. Schleicher.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Hölemann. P. Haas.

Kupfer. A. Brenner[1]) hat die Möglichkeiten geprüft, wie man Kupfer in Reinaluminium bestimmen kann. Zunächst wurde versucht, das Aluminium (10 *g*) in 115 *ccm* konz. Salzsäure zu lösen, die Kieselsäure zu entfernen und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Die Werte lagen durchweg zu niedrig, weil offenbar Kupfer von der Kieselsäure zurückgehalten wird. Statt in Salzsäure löst der Verfasser daraufhin in Natronlauge (10 *g* Aluminium in 70 *ccm* 30%iger Lauge) und nimmt den abfiltrierten Niederschlag mit Salzsäure und etwas Brom auf. Weil das Kupfer colorimetrisch als Ferrocyanid bestimmt werden soll, — die colorimetrische Bestimmung in ammoniakalischer Lösung kommt wegen der geringen Kupfermenge nicht in Frage — muß das Kupfer von Eisen getrennt werden. Das geschieht mit Schwefelwasserstoff. Das Filter mit dem Sulfid wird im Quarztiegel verascht, mit 1 Tropfen Schwefelsäure und 3 Tropfen Salpetersäure versetzt und auf dem Sandbad erhitzt, bis weiße Nebel entweichen. Dann kann man das Kupfer in der erhaltenen Lösung jodometrisch mit einer 0,01 n-Thiosulfatlösung oder colorimetrisch mit Kaliumferrocyanid[2]) bestimmen. Zu diesem Zweck bringt man die Kupferlösung in ein Meßkölbchen, setzt 1 Tropfen Ammoniak und 3 Tropfen Essigsäure, 0,2 *g* Gummi arabicum als Lösung und 1 *ccm* Kaliumferrocyanidlösung (20 *g* in 1 *l*) zu. Die Vergleichslösung enthält 0,2 *mg* Kupfer im Kubikzentimeter und die gleichen Zusätze. Bei der günstigsten Farbtiefe kann man noch 0,1 *mg* in 100 *ccm* erkennen. Durch Kontrollversuche ist belegt, daß diese Arbeitsweise noch beim 10fachen Überschuß an Eisen brauchbare Werte gibt. Bei Kupfergehalten unter 0,01% läßt sich die jodometrische Methode nicht mehr anwenden, zwischen 0,04 und 0,01% gibt sie etwas höhere Werte als die colorimetrische Bestimmung, was nach der Ansicht des Verfassers durch die Luftoxydation verursacht wird. Brenner hält deshalb die colorimetrische Bestimmung bei solchen Gehalten für genauer.

J. G. Fife und S. Torrance[3]) haben sich damit befaßt, kleine Kupfermengen in Eisen zu bestimmen. Sie benutzen zwei Verfahren von H. J. S. Sand[4]). Beim ersten wird die rotierende Anode mit Pergament umhüllt und das Kathodenpotential begrenzt. Der Katholyt enthält in 150 *ccm* die zu bestimmende Kupfermenge, so viel Eisen(II)-sulfat wie 10 *g* Eisen entspricht, 1,5 *ccm* konz. Schwefelsäure und 10 *ccm* 2%ige Hydrazinsulfatlösung. Als Anodenflüssigkeit dient eine 10%ige Lösung von Glaubersalz, angesäuert mit 1% Schwefelsäure. Die Elektrolyse wird bei Zimmertemperatur und einem Kathodenpotential von 0,4 V während der ganzen Fällung durchgeführt (gegen die gesättigte

[1]) Chem.-Ztg. **60**, 957 (1936). — [2]) H. Serger und G. Lüchow, Chem.-Ztg. **60**, 762 (1936); vergl. diese Ztschrft. **110**, 299 (1937); R. Juza, Chem.-Ztg. **60**, 795 (1936). — [3]) Analyst **62**, 29 (1937). — [4]) Analyst **54**, 275 (1929); **55**, 309 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 127 (1931); **89**, 445, 446 (1932).

Kalomelelektrode mit Natriumsulfat als Zwischenlösung gemessen). Die Stromstärke geht von 0,3 Amp. am Anfang auf 0,05 Amp. am Ende zurück. Mengen zwischen 3 und 30 *mg* Kupfer sind auf diese Weise gut zu bestimmen. Als zweites Verfahren benutzen die Verfasser die „innere Elektrolyse", und zwar die Apparatur, die J. G. Fife[1]) schon früher beschrieben hat. Als Anoden werden Eisendrähte von etwa 1 *mm* Durchmesser gebraucht. Die günstigsten Zusammensetzungen liegen für die Anoden- und die Kathodenflüssigkeit bei 5 *g* Eisen als EisenII-sulfat, 3 *ccm* konz. Schwefelsäure und 0,2 *g* Hydrazinsulfat in 100 *ccm* (bezw. in 300 *ccm* des Katholyten). Die Kathodenflüssigkeit enthält außerdem das zu bestimmende Kupfer. 4 *mg* Kupfer werden in 20 min, 25 *mg* in 40 min bei 70° gefällt. Man kann ruhig länger elektrolysieren, ohne daß der Niederschlag geschädigt wird. Ammoniumsulfat und Natriumchlorid stören nicht. Um Kupfer in Stählen zu bestimmen, muß man die Stähle (3—10 *g*) unter Luftabschluß in Schwefelsäure lösen. Die Lösung wird auf den oben angegebenen Säuregehalt gebracht und mit einem mäßigen Überschuß von Hydrazin- oder Hydroxylaminsulfat reduziert. Man überzeugt sich zweckmäßig mit Ammoniumrhodanid, daß kein dreiwertiges Eisen mehr anwesend ist. Die Versuche an bekannten Lösungen und an Stählen ergaben gute Analysenwerte. In dem Rückstand, der beim Lösen der Stähle verblieb, war kein Kupfer mehr enthalten.

H. Hölemann.

F. Alten, B. Wandrowsky und E. Knippenberg[2]) verwerten die Fällung des Kupfers mit Salicylaldoxim[3]) zu einer nephelometrischen Mikrobestimmung dieses Metalls in bleifreien Substanzen. Mit Alkalien, Erdalkalien, Mangan- und Aluminiumsalzen setzt sich das Trübungsreagens nicht um. Eine durch EisenIII-Salze hervorgerufene Braunrotfärbung wird durch Alkaliphosphat- und Citratzusatz sowie durch erhöhte Acidität stark aufgehellt. Liegen aber neben 10—100 γ Kupfer 10 *mg* Eisen vor, so muß man die nach dieser Vorbehandlung noch verbleibende Färbung dadurch kompensieren, daß man den Ton der Standardlösung dem der Versuchslösung durch EisenIII-salz-Zusatz ungefähr angleicht. Enthält das Probematerial organische Substanz, so ist diese sorgfältigst (!) zu veraschen. — Reagenzien: 1. Frisch bereitete Lösung von Salicylaldoxim nach F. Ephraim[4]). 2. 30%ige Essigsäure. 3. 20%ige Kaliumcitratlösung. 4. Gesättigte Mononatriumphosphatlösung nach Sørensen. 5. Gesättigte Natriumacetatlösung. 6. Eisessig. — Ausführung: Die mit Ammoniak gleichmäßig neutralisierten Versuchs- und Standardlösungen werden in Reagensgläser mit 25 *ccm*-Marke (für 30—100 γ Cu) oder in solche mit 15 *ccm*-Marke (für 10—30 γ Cu) pipettiert. Es empfiehlt sich, je 3 Proben und 1 Blindversuch anzusetzen. Nacheinander werden 3 *ccm* (2), 1 *ccm* (3),

[1]) Analyst **61**, 681 (1936); vergl. diese Ztschrft. **110**, 423 (1937). — [2]) Mikrochemie **20**, 77 (1936). — [3]) F. Ephraim, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 1928 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 144 (1931). W. Reif, diese Ztschrft. **88**, 38 (1932); Mikrochemie **9**, 424 (1931); vergl. diese Ztschrft. **99**, 308 (1934). — [4]) a. a. O.

2 *ccm* (4) und 0,5 *ccm* (5) zugegeben. Das Gemisch muß vollkommen klar sein. Man füllt auf etwa 22 (bezw. 12) *ccm* auf, mischt mit einem Kugelrührer und bringt alle Reagensgläser in ein Gefäß mit Wasser. Nun setzt man 1 *ccm* (1) zu und rührt, ohne die Glaswände zu reiben. Nach 1½ Stdn. (für 30—100 γ Cu) bezw. 2½ Stdn. [für 10[1])—30 γ Cu] wird 1 *ccm* (6) hinzupipettiert, gemischt und nach 30 min die relative Trübung bestimmt, und zwar am besten im Stufenphotometer gegen Vergleichshelligkeit 4 und mit einem Rotfilter im Spezialglas nach Zangemeister. Die getrübten Lösungen bleiben während der ganzen Arbeit im Wasser stehen. (Tabellen und Diagramm im Original.) P. Haas.

Blei. E. F. Posorski[2]) löst von den Legierungen, in denen Blei zu bestimmen ist, 1—2 *g* in einer Mischung von 2 *ccm* konz. Schwefelsäure, 8 *ccm* konz. Salpetersäure und 15 *ccm* konz. Salzsäure in der Hitze, gibt noch 20 *ccm* 50%ige Schwefelsäure zu und erhitzt, bis die weißen Schwefelsäurenebel auftreten. Dann setzt man 100 *ccm* Wasser zu und läßt 3 Stdn. absitzen. Das Bleisulfat wird wie üblich behandelt. Um das Zinn im Filtrat dieses Niederschlages zu bestimmen, dampft der Verfasser die Lösung auf 150 *ccm* ein und füllt im Meßkolben auf 250 *ccm* auf. Zu 25 *ccm* der so erhaltenen Lösung setzt man 25 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und 60 *ccm* Wasser, 0,5 *g* Zink- oder Aluminiumpulver und erwärmt, während Kohlendioxyd durchgeleitet wird. Nachdem sich das Reduktionsmittel und das abgeschiedene Zinn vollständig gelöst haben, kühlt man auf 20° ab, hört mit dem Einleiten der Kohlensäure auf, setzt 25 *ccm* 0,1 n-Jodlösung zu und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. Wenn man Zinn in Bleimetall bestimmen will, wägt man davon 3 –5 *g* ein und benutzt 0,01 n-Lösungen zum Titrieren.

L. A. Arutjunjan und A. Tariwerdjan[3]) bestimmen Blei in Verzinnungen und Lötmetall, indem sie das Blei als Chromat ausfällen und in einem Zentrifugenglas, das eine Einteilung trägt und an seinem Ende stark verjüngt ist, sammeln. Trotz der Abweichungen vom gravimetrisch ermittelten Bleiwert empfehlen die Verfasser ihr Verfahren, um Massenuntersuchungen durchzuführen.

Sh. Hirano[4]) titriert kleine Bleimengen mit einer 0,01 oder 0,001 n-Natriumsulfidlösung aus einer braunen Mikrobürette. Man setzt zur Probelösung eine 1%ige Lösung von Gummi arabicum als Schutzkolloid und 5—10 *ccm* 0,2 n-Kaliumcyanidlösung. Der Verfasser stellt den Endpunkt der Titration mit einer Kupferoxydulzelle fest. Er setzt Eisessig oder Ammoniumacetat zu, um die Genauigkeit zu erhöhen.

A. W. Jewlanowa[5]) benutzt gefärbte Gläser zum Vergleich, um geringe Bleimengen mit Dithizon nach H. Fischer colorimetrisch zu bestimmen. Sie hat die Arbeitsweise von Fischer folgendermaßen abge-

[1]) Untere Bestimmungsgrenze. — [2]) Konserven-Ind. (russ.) 1936, Nr. 9, 30; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2416 (1937). — [3]) Problems Nutrit. (russ.) **4**, 71 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1985 (1937). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **38**, 648 B (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 391 (1937). — [5]) Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 1690 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3028 (1937).

ändert: Man neutralisiert 10 *ccm* der Bleilösung in einem Scheidetrichter mit Ammoniak und macht sie mit 0,5 *ccm* einer verdünnteren Lösung (1 Teil Ammoniak auf 200 Teile Wasser) alkalisch. Man darf nicht mehr als 0,5—5 *ccm* dieser Lösung über den Äquivalenzpunkt hinaus zusetzen, weil sonst die Empfindlichkeit der Reaktion leidet. Die Verfasserin fügt ferner 5 *ccm* 1%ige Kaliumcyanidlösung und 3 *ccm* Dithizonlösung (6 *mg* Dithizon in 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff) zu und schüttelt gut durch. Sind Metalle zugegen, die schwerlösliche Hydroxyde bilden, dann setzt man mindestens 0,5 *ccm* Seignettesalzlösung zu (50 *g* Seignettesalz in 100 *ccm* Wasser). Man bringt die Lösung der Dithizonverbindung in einen zweiten Scheidetrichter und schüttelt die wäßrige Lösung im ersten Trichter, wiederholt mit je 1 *ccm* Dithizonlösung, bis diese letztere farblos erscheint. Zum Schluß wird die wäßrige Schicht nochmals mit 1 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff behandelt. Die gesammelte Lösung, die Bleidithizonat enthält, wird mehrmals mit je 5 *ccm* 1%iger Kaliumcyanidlösung geschüttelt, bis die wäßrige Lösung farblos ist, und dann mit doppelt destilliertem Wasser (40—50 *ccm*) gewaschen. Die so gereinigte Lösung bringt die Verfasserin in ein 10 *ccm*-Reagensglas mit Marke und angeschliffenem Glasstopfen und füllt auf 10 *ccm* auf. Man vergleicht sie in einem Komparator (System Barssow) mit gefärbten Glasskalen. Ein Satz wird für Bleigehalte von 0,1—1,0 *mg* Blei und ein zweiter für 1,0—10,0 *mg* im Liter benutzt. So kann man Blei unmittelbar in den angegebenen Grenzen ermitteln. H. Hölemann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Kakao und Schokolade. Interessante Mitteilungen über den Aufbau der Zellwand der Kakaobohne macht H. Thaler[1]). Danach besitzt die Schale des Kakaosamens eine aus Cellulose, Xylan und Acetylgruppen bestehende Skelettsubstanz, die mittels Chlordioxyds aufzuschließen ist. Die Menge des Xylans steht zu derjenigen der Acetylverbindungen im Verhältnis 1:0,89; die Verhältnisse liegen also ähnlich wie im Buchenholz. Die Zusammensetzung der Skelettsubstanz der Zellwände ist die gleiche wie diejenige der Schalen. Der Chlordioxydaufschluß wurde in folgender Weise vorgenommen: 60 *g* entfettete, feingemahlene Schalen werden, in 20 *l* Wasser verteilt, über Nacht stehen gelassen. Dann wird durch ein Tuch filtriert, nochmals mit 20 *l* Wasser behandelt und danach wieder filtriert. Hierauf bringt man den Rückstand in 20 *l* 0,26%ige Chlordioxydlösung, zu der man nach 1 Stde. 375 *ccm* 30%ige Pyridinlösung langsam zusetzt. Unter öfterem Umrühren läßt man 5 Tage stehen. Man filtriert dann wieder durch ein Tuch, verrührt den Rückstand mit 15 *l* Wasser und läßt über Nacht stehen. Der stark gequollene, viel Wasser enthaltende Rückstand wird mit 1 *l* 96%igem

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 121 (1937).

Alkohol versetzt, gemischt und über Nacht stehen gelassen. Dann wird abgesaugt. Nach erneuter Zugabe von 1 *l* Alkohol tritt dann Entquellung ein, so daß ohne Schwierigkeiten abgesaugt werden kann. Die abgepreßte Substanz wird dann noch 2mal mit 96%igem Alkohol behandelt und nach dem Abpressen in Äther verteilt, der dann schließlich abfiltriert wird. Der Rückstand wird über Calciumchlorid im Vakuum getrocknet. In einer weiteren Arbeit behandelt H. Thaler[1]) die Beziehung zwischen Cellulosegehalt und Furfurolwert der Kakaobohne. Er kommt dabei zu folgenden Ergebnissen: Die Menge der Skelettsubstanz der Schalen verschiedener Kakaosorten schwankt innerhalb weiter Grenzen. Die Zusammensetzung ist dagegen die gleiche. Der Cellulosegehalt der Schalen schwankt gleichfalls sehr stark. Der Rohfasergehalt ist stets bedeutend geringer als der Cellulosegehalt sowohl bei den Schalen als auch bei den Kernen. Der Furfurolwert verschiedener Sorten Kakaoschalen steht in einem konstanten Verhältnis zum Cellulosegehalt. Unter Cellulosefaktor versteht der Verfasser das Verhältnis der Cellulosemenge zur Menge des von der Gesamtheit der Furfurol liefernden Bestandteile der Zelle bei der Destillation nach B. Tollens gebildeten Furfurols. Kakaokerne weisen einen anderen Cellulosefaktor auf als die Schalen. Der Cellulosegehalt der Schalen läßt sich mit ziemlicher Genauigkeit rechnerisch mit Hilfe des Cellulosefaktors ermitteln. Der Furfurolwert der Kakaokerne verschiedener Herkunft schwankt nur sehr wenig und kann daher zur Erkennung eines Schalenzusatzes herangezogen werden; der Furfurolwert beträgt bei den Schalen mehr als das Doppelte des Kernwertes.

Über den Phosphatidgehalt von Kakaopulver und Kakaofett berichtet K. Braunsdorf[2]); gleichzeitig nimmt er zur Frage der Bestimmung eines Zusatzes von Lecithin zu Kakaowaren Stellung. Nach den vorliegenden Untersuchungen ist der Phosphatidgehalt großen Schwankungen unterworfen (0,389 bis 0,980%, berechnet als Lecithin und bezogen auf fettfreie Substanz). Aus diesem Grunde ist es bei dem geringen Lecithinzusatz, wie ihn die Kakaoverordnung gestattet, nicht möglich, aus der P_2O_5-Bestimmung im alkoholischen und ätherischen Auszug der Kakaopulver einwandfreie Schlüsse darauf zu ziehen, ob und in welcher Menge ein Lecithinzusatz erfolgt ist.

Eine refraktometrische Fettbestimmung in Schokolade empfiehlt J. Stanley[3]) Arbeitsvorschrift: 20 *g* Substanz werden in einem Becherglas auf 0,05 *g* genau abgewogen. Dann wägt man 20 *g* Trikresolphosphat ein, bringt an einen warmen Platz, bis die Schokolade geschmolzen ist, rührt kräftig um und läßt nochmals 10 min stehen. Bei Milchschokolade soll die Temperatur 40°, bei gewöhnlichen Schokoladen 75° nicht überschreiten. Nach dem Stehen wird umgerührt und filtriert. 5—10 *ccm* Filtrat genügen. Vom Filtrat wird die Brechung festgestellt, und zwar zwischen 35 und 40°. Aus einer Kurve kann dann der

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 129 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 38 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 132 (1937).

prozentuale Fettgehalt abgelesen werden. Zweckmäßig verwendet man das Abbérefraktometer. Wird ein Butterrefraktometer benutzt, so muß das Lösungsmittel Trikresolphosphat durch Dibutylphthalat ersetzt werden. In diesem Fall verwendet man nur die Hälfte der oben angegebenen Lösungsmittelmenge und darf auch weiterhin nicht über 50° erwärmen. Für die Refraktometerablesung bei 48° gibt der Verfasser zwei Kurven an, aus denen der Kakaofettgehalt abgelesen werden kann. Lecithin stört das Verfahren nicht. R. Strohecker.

Untersuchung von Bier und Würze. Zur quantitativen Saccharinbestimmung im Bier hat H. Lüers[1]) Versuche angestellt. Danach kann Tierkohle als Absorptionsmittel verwendet werden. Der Verfasser gibt zu 500 *ccm* mit bestimmter Menge Saccharin versetztem Wasser 4 *ccm* konz. Salzsäure und 1,75 *g* Tierkohle. Nach 10 min langem Kochen wird filtriert und Filter samt Tierkohle mit 50 *ccm* 13%iger Salzsäure 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen gibt man 50 *ccm* 33%ige Natronlauge zu und destilliert in 50 *ccm* 0,01 n-Säure als Vorlage. Dann wird zurücktitriert. Durch die Säurehydrolyse entsteht u. a. Chlorammonium, das auf diesem Weg erfaßt wird.

H. Siegfried[2]) hat Versuche über die Bestimmung der Luft im Flaschenbier angestellt, und zwar deshalb, weil das von der Luft abhängige Redoxpotential einen großen Einfluß auf die Entstehung von Hefetrübungen ausübt. Der Luftgehalt von 100 *g* Bier lag zwischen 1,08 und 1,54 *ccm*, der Sauerstoffgehalt zwischen 0,4 und 0,6 *ccm*. Stark und schwach schäumende Biere zeigten deutliche Unterschiede im Luftgehalt (einschließlich Luftpolster der Flasche). Stark schäumende Biere enthielten 1,3—2,9 *ccm*, schwach schäumende 2,4—3,5 *ccm* Luft in 100 *g* Bier. In dem Luftpolster (20—25 *ccm*) betrug der Luftgehalt im ersten Fall 1—8 *ccm*, im zweiten Fall 8—20 *ccm*.

Zur schnellen und genauen Alkoholbestimmung in Bier empfiehlt Y. Deux[3]), den Alkohol in eine saure Dichromatlösung überzudestillieren und nach Zusatz von Sulfitlösung den Dichromatüberschuß jodometrisch zurückzutitrieren. (Genaue Vorschrift im Original.)

Zur Frage des Pektinnachweises in der Vorderwürze, in der Gerste und im Malz nimmt F. Just[4]) Stellung. In der Vorderwürze konnte Uronsäure nicht nachgewiesen werden mit Ausnahme der Fälle, in denen große Mengen Gersten- und Malzspelzen zugegen waren. Das ist ein Beweis dafür, daß das Pektin erst durch das Hopfenkochen in die Würze gelangt.

Mit der Bestimmung der Kolloide im Bier haben sich A. W. Dumanski, S. J. Charin und P. M. Malzew[5]) befaßt. 5 *ccm* Bier werden mit der 4fachen Menge destillierten Wassers und dann mit 60 *ccm* absolutem Alkohol (96% nach Tralles) sowie mit 7,5 *ccm* Äther versetzt.

[1]) Chem. Ztg. **60**, 966 (1936). — [2]) Chem. Ztg. **61**, 178 (1937). — [3]) Petit Journ. Brasseur **44**, 790 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 455 (1937). — [4]) Wochenschrft. f. Brauerei **53**, 225 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4169 (1936). — [5]) Colloid Journ. (russ.) **2**, 261 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4169 (1936).

Dann filtriert man durch ein mit Alkohol und Äther in derselben Weise behandeltes und dann getrocknetes, gewogenes Filter. Man trocknet bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz und bestimmt die Gewichtszunahme. Gewichtszuwachs $\times 800$ = Kolloidmenge in 1 *l* Bier.

Über eine neue Methode zur Trübungsmessung in Würze und Bier berichtet C. Enders[1]). Der Verfasser verwendet das mit Photozelle arbeitende Lange-Colorimeter und vergleicht mit einer Mastixlösung bestimmter Zusammensetzung. Während Mastixlösung für kolloidale Trübungen verwendet wird, benutzt der Verfasser für Suspensionstrübungen Kieselsäuregel. Die Methode wird zweckmäßig im Original nachgelesen.

Zur schnellen Bestimmung des Stickstoffs mit Selen als Beschleuniger bemerkt F. M. Wieninger[2]) daß man das Quecksilbersulfat entbehren kann, wenn man folgendes Reaktionsgemisch verwendet: 500 Teile Natriumsulfat (Na_2SO_4), 8 Teile Kupfersulfat ($CuSO_4$) und 8 Teile Selen. R. Strohecker.

Zur Bestimmung des freien Alkalis in Seifen schlagen H. H. Uhlig und F. C. Duemmling[3]) folgende Arbeitsweise vor: 12,4 *g* Seifenspäne werden in einem 250 *ccm*-Kolben mit eingeschliffenem Steigrohr (65 *cm*) mit 175 *ccm* folgender Mischung versetzt: 100 Vol.-Teile Benzol, 75% Teile 95%igem Alkohol, 2,5 Teile Wasser, Phenolphthaleinlösung und so viel alkoholischer 10%iger Natronlauge, daß nach 5 min langem Kochen die Lösung schwach rot gefärbt ist. Man kocht mit aufgesetztem Steigrohr so lange, bis die Seife in Lösung gegangen ist, kühlt dann in Wasser auf 25° ab und titriert mit 0,1 n-Säure auf Farblos. Soda wird hierbei nur wenig, Wasserglas restlos mittitriert. Unlösliche Füllstoffe werden vor der Titration abgeschleudert. Eine Erhöhung der Titrationstemperatur um 10° bedingt eine Erhöhung der gefundenen Natronlauge (NaOH) um 0,0031% in carbonatfreier Seife und um 0,0055% in technischer Seife. Die Verfasser schlagen vor, eine Seife dann als neutral zu bezeichnen, wenn 12,4 *g* davon, in 150 *ccm* 95%igem Alkohol gelöst, nach Zusatz von 1 *ccm* Phenolphthaleinlösung, bei 70° titriert, schon nach Zusatz eines Tropfens 0,1 n-Säure farblos werden oder nur schwach rosa bleiben. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. Mitteilungen aus dem Arbeitsbereich der Metallgesellschaft Aktiengesellschaft Frankfurt am Main. Heft 13. Januar 1938.

---

[1]) Wochenschrft. f. Brauerei **53**, 201 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4264 (1936). — [2]) Wochenschrft. f. Brauerei **53**, 251 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4264 (1936). — [3]) Oil and Soap **13**, 307 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2497 (1937).

Neben persönlichen, historischen und statistischen Mitteilungen über die Metalle Blei, Kupfer, Zink, Zinn und Aluminium enthält das vorliegende Heft zwei technische Aufsätze, und zwar „Die Druckvergasung fester Brennstoffe mit Sauerstoff" von F. Danulat und „Die Verwertung von industriellen Gasen und Abgasen nach dem Verfahren der Lurgi-Gesellschaften" von G. Roesner. R. Fresenius.

Papier. Über die Bestimmung des Säure- bezw. Alkaligrades von Papier berichtet K. Berndt[1]). Er schildert die verschiedenen Methoden der Messung des Säure- bezw. Alkalitätszustandes durch Bestimmung des p_H-Wertes, insbesondere in Bezug auf die Praxis der Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte der Papierfabrikation; er geht dabei auf die Schwierigkeit ein, die sich bei der Papierprüfung zeigt, wenn man versucht, eine Qualitätsbeurteilung auf Grund der p_H-Bestimmung durchzuführen. Er zeigt die Unmöglichkeit auf, den p_H-Wert von lufttrocknem Papier zu bestimmen, dessen Wassergehalt zwischen 6 und 12% schwankt. Der Ausweg, aus dem zu untersuchenden Material Papier usw. wäßrige Auszüge herzustellen und deren p_H-Wert zu bestimmen, ist aber praktisch unbedenklich, da man so erfährt, ob ein zu hoher Säure- oder Alkalitätszustand herrscht, der Ursache von Störungen bei der Verwendung der Papiere werden kann.

Als zuverlässiges Verfahren hat sich folgende Arbeitsweise für Papiere jeden Leimungsgrades bewährt: Man gibt von dem Indikatorensatz nach Tödt 1 Tropfen auf das Papier, läßt einige Sekunden einwirken, läßt die überschüssige Flüssigkeit vom Papier ablaufen, wartet, bis die am Papier anhaftende Flüssigkeit gerade völlig eingeschlagen ist und benutzt die auf dem Papier selbst entstandene Färbung durch Vergleich mit der Farbenskala zur Bestimmung. So erhält man stets reproduzierbare Werte, welche von der Saugfähigkeit des Papiers praktisch unabhängig sind; man bekommt bei kürzerer oder längerer Einwirkungsdauer zwar verschiedene Farbstärken, jedoch gleiche Farbtöne. Das Verfahren ist einfach, schnell, erfordert keine kostspielige Apparatur und ist ausreichend genau, allerdings nur für weiße oder leicht getönte Papiere verwendbar; für gefärbte Papiere bleibt nur die Verwendung eines wäßrigen Auszugs übrig. Ferner wird über die Methode der Säurezahl berichtet, die zuerst A. J. J. Vandevelde[2]) beschrieben hat: Man titriert einen wäßrigen Auszug mit 0,01 n-Natrium- oder Bariumhydroxyd-Lösung und bestimmt so die potentielle Acidität, während elektrometrisch oder colorimetrisch die aktuelle Acidität, der p_H-Wert, bestimmt wird. Als ausgesprochene Betriebsmethode eignet sie sich nicht. Es werden noch folgende Einzelheiten über die Art der Herstellung der Auszüge für die Prüfung nach Tödt gegeben: Man hat das destillierte Wasser gut kohlendioxydfrei zu kochen. Die Extraktion hat in mehrfach ausgekochten Gefäßen aus Jenaer Glas am Rückflußkühler stattzufinden. Jede Kork- oder Gummiverbindung ist auszuschließen, ferner sind Blindversuche anzustellen; weitere Einzelheiten sind im Original nachzulesen.

[1]) Zellstoff u. Papier **15**, 487 (1935); **16**, 15 (1936). — [2]) Siehe W. Herzberg, Papierprüfung (1921).

Zur Unterscheidung des Pergamentpapiers von seinen Imitationen bringt E. Debenedetti[1]) eine Zusammenstellung der in der Literatur vorgeschlagenen Methoden. Schwach pergamentierte Pergamentpapiere und Formaldehydgelatine(Hydroloid)papiere können sich beim Macerieren mit heißem Wasser analog verhalten. Die vom Verband deutscher Pergamentfabriken vorgeschlagene Methode ist also ungeeignet. Der wäßrige Extrakt vom Hydroloidtypus gibt oft eine schwache Tanninfällung. Bei der von Schwalbe angegebenen Behandlung mit Chlorzinkjodlösung verschwindet bei einigen echten Pergamentpapieren wie bei Ersatzpapieren die Färbung in wenigen Stunden. Die beste Methode zur Unterscheidung des echten Pergaments von seinen Nachahmungen ist zur Zeit Kochen mit mindestens 3%iger Natronlauge, wobei echtes Pergament im allgemeinen unverändert bleibt (schwach pergamentierte Papiere können teilweise zerfallen), mit anschließender mikroskopischer Faserprüfung. Ein etwaiger Nachweis von Gelatine wird in der alkalischen Kochflüssigkeit durch Tanninfällung geführt.

Über die Wasserfestigkeit von Papier berichtet P. W. Codwise[2]): Methoden zur Bestimmung der Eigenschaften nahe der Oberfläche: Man soll unterscheiden zwischen dem Eindringen in die Blattoberfläche und der Schreibfähigkeit. Letztere bestimmt man am besten mittels der „Feder- und Tinte"-Prüfung, eine zwar im wesentlichen qualitative, aber wahrscheinlich doch zuverlässige Prüfung auf Schreibfähigkeit. Die Zustandseigenschaften nahe der Oberfläche eines Blattes bestimmt der Verfasser[3]), indem er Wassertropfen auf die Oberfläche bringt und dies als „Oberflächenbedeckungsprüfung" bezeichnet. Mittels einer mit der Spitze so über der waagerecht gehaltenen Papieroberfläche gehaltenen Pipette, daß die Spitze in den entstehenden Tropfen eingetaucht bleibt, bringt man 1 *ccm* destillierten Wassers auf das Papier und beobachtet nun die Wirkung, und zwar ob die Oberfläche dadurch verdunkelt wird und ob rings um die Oberflächenränder Ausfaserung auftritt. Der Endpunkt wird angenommen, wenn die ersten Anzeichen des Ausfaserns sich bemerkbar machen. — Ein moderneres Verfahren zur Bestimmung der Eindringung zu verschiedenen Tiefen der Oberfläche haben R. M. Cobb und D. V. Lowe[4]) angegeben. Prüfung nach Cobb: Man läßt Wasser von Zimmertemperatur auf die Blattoberfläche, und zwar auf einen begrenzten Bezirk in bestimmten Zeiträumen wirken und bestimmt dann durch direkte Messung, wieviel von dem verwendeten Wasser von der Oberfläche aufgenommen worden ist. Durch Abänderung der Prüfungszeit, der Art und Dicke der Papierproben läßt sich eine große Mannigfaltigkeit von Ergebnissen zusammenstellen. Der Verfasser zeigt den Fortschritt der neuen Methode gegen die Ergebnisse seiner früheren Methoden[5]) und die Notwendigkeit ergänzender

[1]) Ind. Carta **1**, 401 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 235 (1936). — [2]) Paper Trade Journ. **102**, Nr. 3, 39 (1936). — [3]) Techn. Assoc. Papers **13**, 200 (1930). — [4]) Techn. Assoc. Papers **17**, 213 (1934). — [5]) Techn. Assoc. Papers **15**, 243 (1932); **17**, 143 (1934).

Beschaffenheits-Bestimmungen für die Industrie. Die Einwirkungsdauer wird auf die Zeiträume von $^1/_2$, 2 und 5 Minuten begrenzt. Handhabung und Apparat nach Cobb (Abb. im Original). Auf einer ebenen Metallplatte stehen vier Bolzen von passender Länge mit Querriegeln und Flügelmuttern in solchem Abstand, daß sie zwischen sich einen Metallring von etwa 10 *cm* innerem Durchmesser mit den dazugehörigen Haltern zum Festhalten und Aufpressen aufnehmen können. Auf die Platte legt man entweder eine Weichgummiplatte oder eine schwere Filzplatte und auf diese das zu prüfende Muster in der Größe von etwa $12{,}5 \times 12{,}5$ *cm*. Darauf wird der Metallring gelegt, welcher nun vermittels der Querriegel und Flügelmuttern dicht angepreßt wird. Man braucht noch eine auf 0,001 *g* empfindliche Waage, eine Stoppuhr, weiche Tücher und Brunnenwasser von gewöhnlicher Reinheit. Arbeitsweise: Die unter Normalbedingungen (21,1° C und 65% relativer Feuchtigkeit) konditionierten Muster werden auf 0,001 *g* genau abgewogen; auf die Metallplatte wird der Filz oder die Gummiplatte aufgelegt; auf diese wird das Muster mit der zu prüfenden Seite nach oben, auf dieses der völlig trocken geriebene Metallring aufgelegt und mittels Querbalken und Flügelmuttern so befestigt, daß keinerlei Undichtigkeit zwischen Ring und Muster vorkommen kann. Zum Beginn der Prüfung bringt man etwa 40 *ccm* Wasser von genau 70° F (= 21,11° C) in den Ring, so daß es etwa 0,5 *cm* hoch im Ring steht, wobei man Sorge trägt, die ganze innere Fläche des Musters innerhalb des Riegels gleichzeitig zu benetzen; in diesem Augenblick wird die Stoppuhr in Gang gesetzt. Zur Vollendung der Prüfung gießt man rasch 15—20 Sek. vor dem Ablauf der vorher ausgemachten Prüfungsperiode das Wasser aus, wobei man sorgfältig vermeidet, daß Wasser auf die ungeprüfte Fläche des Musters auftropft. Ohne Aufschub löst man die Flügelmuttern ab, dreht den Querbalken zur Seite und nimmt den Metallring ab, wobei man wiederum sorgfältig ein Benetzen der übrigen Teile des Musters vermeidet. Mit dem genauen Ablauf der Prüfzeit wischt man die Oberfläche des Musters kräftig ab; das weiche Tuch muß ausreichen, alles überschüssige Wasser aufzunehmen. Man prüft dann die Oberfläche, indem man sie ans Licht hält, wobei man sich überzeugt, daß die ganze Prüffläche ein mattes Aussehen hat. Man faltet dann das Muster mit der Prüfseite nach innen zusammen und wägt es auf 0,001 *g* genau, so daß man das aufgesaugte Wasser auf 0,001 *g* genau durch Differenz (b) ermittelt. Um den wirklich geprüften Bezirk zu bestimmen, mißt man den mittleren Durchmesser des nassen Bereichs in *cm* und errechnet daraus den Bereich in *qcm* (c). Das Ergebnis wird angegeben in *g*, welche von 100 *qcm* aufgenommen worden sind (a) wie folgt: $a = \frac{100\ (b).}{c}$ Als Mindestdauer wurden $^1/_2$ min, als größte Periode 5 angenommen.

Über neue Methoden zur Messung der Wasserdichtigkeit und Undurchdringlichkeit von Papieren macht M. Déribéré[1])

[1]) Papeterie **57**, 966 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2248 (1936).

Angaben. J. Grant[1]) hat vorgeschlagen, Rhodamin 6 G als Farbstoff zu benutzen. Man läßt das Papier auf Wasser schwimmen, bestreut die Oberseite mit Zucker und dem Farbstoff und betrachtet im ultravioletten Licht; das Feuchtwerden des Farbstoffs zeigt sich sofort durch intensive gelbe Fluorescenz an. Déribéré hat nun diese Methode zur Prüfung der Wasserfestigkeit von Papieren durch einen Apparat mit einem Steigrohr zur Erzeugung des gewünschten Druckes verbessert. Bei sehr durchlässigen Papieren ist die einfache Versuchsanordnung von J. Grant vorzuziehen. Um die atmosphärische Feuchtigkeit auszuschließen, kann man unter einer Glocke mit Calciumchlorid oder Calciumoxyd arbeiten.

Über Fluorescenz gefärbter Papiere berichtet M. Déribéré[2]): Farbstoffe in Substanz besitzen meist keine oder nur geringe Fluorescenz, wohl aber ihre Lösungen; ähnlich verhalten sich die Ausfärbungen der Farbstoffe. Der Verfasser fand bei Versuchen mit der Quecksilberdampflampe G 5 der Compagnie des Lampes, daß die Fluorescenzen auf Papier schwächer sind als auf den meisten Textilfasern, ferner, daß die Unterscheidungen im ultravioletten Licht nur für gelbe, orange und rote Färbungen möglich sind, nicht aber für andere. In Mischungen können fluorescierende Farbstoffe, wenn auch oft teils verdeckt, erkannt werden.

Die Prüfung von Zeitungspapier hinsichtlich der Druckqualität besprechen H. H. Grantham und W. Ure[3]). Die Verfasser erwarten Auskunft über die Druckqualität eines Zeitungspapiers nur von folgenden Prüfungen: a) direkte Prüfungen; b) Durchdringungsprüfungen; c) Absorptionsprüfungen. Zu a) Das Verfahren besteht in dem Beobachten des Auslaufens von Schriftzügen oder Linien von Tinte. F. T. Carson[4]) bevorzugt das Beobachten eines Tintestrichs als Kriterium der Schreibfähigkeit. J. H. Graff[5]) mißt die Dicke eines Tintestrichs erst im nassen, dann im trocknen Zustand und bestimmt das %-Verhältnis der Zunahme mittels mikrometrischer Messung. — Zu b) Carson hat mehrere Prüfungen dieser Art beschrieben, welche darauf hinauslaufen, die Zeit zu messen, die eine Flüssigkeit braucht, die man auf die eine Seite des Blattes aufbringt, um auf der anderen Seite zu erscheinen. Hierher gehören die Durchdringungsprüfer von F. M. Williams[6]) und das von A. Abrams[7]) erfundene Penoscop, eine Abänderung des Schwimmprüfers von P. Klemm[8]), der als Tintenschwimm- oder Ricinusölschwimmprüfer weit verbreitet ist. Man läßt 2 Quadratzoll des Papiers auf Ricinusöl schwimmen und bestimmt die Zeit bis zur völligen Sättigung. Ricinusöl wurde gewählt, weil es gegenüber Tinte oder Druckerschwärze leichter einheitlich in der Zusammensetzung zu beschaffen ist. Die Prüfung ist noch durch die Glätteprüfung zu ergänzen; dabei wird die Filzseite als die Seite des größten Widerstandes gegen die Eindringung bezeichnet.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 349 T (1934); vergl. diese Ztschrft. **105**, 219 (1936). — [2]) Le Papier **38**, 797 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 680 (1936). — [3]) Paper Trade Journ. **101**, Nr. 12, 29 (1935). — [4]) Bureau Standards Techn. Paper **20**, Nr. 326, 703 (1926). — [5]) Techn. Assoc. Pap. **5**, 145 (1922). — [6]) Williams Apparatus Company Watertown N. Y. Catalog. — [7]) Paper Trade Journ. **84**, Nr. 3, 44 (1927). — [8]) Handbuch der Papierkunde, 3. Aufl., S. 318.

Die dem Original beigegebenen Tafeln zeigen, daß die Ergebnisse dieser Bestimmungen nicht immer reproduzierbare Zahlen sind, wofür allerdings noch viele Einflüsse, wie Walzen, Preßdruck, Feuchtigkeitsgrad, Dicke und Riesgewicht verantwortlich zu machen sind. Mit dem Pressen wächst die Eindringungszeit bis zu einem Höchstwert, um dann bei weiterem Pressen wieder abzunehmen. Über die Resultate dieser Prüfung berichtet noch E. O. Reed[1]), welcher sie mit den Ergebnissen einer „Öltropfenmethode" (1 Tropfen Leinölfirniß Nr. 000 wird auf das Papier fallen gelassen und die Zeit des völligen Durchdringens vermerkt) vergleicht und „ähnliche Schätzungen" festgestellt. — Zu c) Absorptionsprüfung: Hierher gehört die Probe nach P. Klemm[2]): Man hängt einen Papierstreifen senkrecht so auf, daß sein unteres Ende in Wasser eintaucht, und mißt die Steighöhe innerhalb von 10 min oder beobachtet die Zeit, welche zum Aufsteigen bis zu einer gewissen Höhe gebraucht wird. E. O. Reed berichtet, daß diese Prüfung unbeeinflußt von Weite, Dicke oder Papiergewicht ist. Im Falle des Zeitungspapiers sei jedoch Wasser nicht anwendbar, da eine Quellung der Faser eine völlige Strukturänderung bewirkt. Reed, Sindall, Cross und Bevan und Stevens schlagen noch vor, ein 4 Zoll im Quadrat großes Papier in ein Becherglas unter eine 1 *ccm*-Pipette zu bringen, die $^1/_2$ Zoll darüber steht, und die Zeit bis zur völligen Absorption zu messen. F. T. Carson und F. V. Worthington[3]) verfeinern diese Methode, indem sie nur 0,1 *ccm* große Tropfen aufbringen wollen. Alle diese Vorschläge wurden sorgfältig nachgeprüft; schließlich wird folgende Arbeitsweise angenommen: An eine Pipette setzt man mittels einer Gummiverbindung eine zu sehr feiner Spitze ausgezogene Glasröhre an, so daß man Tropfen von 0,004, 0,00235, ja 0,00119 *g* bekommen kann. Man sorgt dafür, daß alle Luftblasen entfernt sind und daß das Öl keine Verunreinigungen enthält, welche die Spitze verstopfen könnten, was sich durch Wachsen des Zeitraums zwischen dem Herausfallen zweier Tropfen bemerkbar machen würde, ohne daß sich an der Standhöhe der Flüssigkeit Wesentliches geändert hätte. Bei langsam absorbierenden Papieren arbeitet man mit möglichst kleinen Tropfen. Man legt das 2 Zoll im Quadrat geschnittene Papier auf ein Becherglas, so daß die Spitze der Capillare $^1/_2$ Zoll über der Papierfläche steht. Die Stoppuhr wird in dem Augenblick in Gang gesetzt, wo der Öltropfen das Papier berührt; rasch wird der Becher mit dem Papier weggezogen, so daß er unter der danebenstehenden Reflektorlampe steht, aber in solcher Entfernung, daß auf der Papierfläche keine Temperatursteigerung entsteht. Der Endpunkt wird in dem Moment angenommen, wo das reflektierte Licht nicht mehr an der Oberfläche des Öltropfens zu sehen ist. Zu jeder Prüfung gehören 10 Proben; man protokolliert Temperatur, relative Feuchtigkeit und Reproduzierbarkeit. Die Abweichungen blieben innerhalb von 6%. Die zahlreichen Tabellen über ausgeführte Prüfungen und Kritiken der erhaltenen Werte sind im Original einzusehen.

[1]) Ind. Eng. Chem. **10**, 44 (1918); Chem. Abstr. 1853 (1928). — [2]) Handbuch der Papierkunde, 3. Aufl., S. 318; zitiert nach E. O. Reed. — [3]) Paper Trade Journ. **95**, Nr. 16, 34, Nr. 18, 40 (1932).

Über die Untersuchung von paraffinierten, gefirnisten und geteerten Papieren schreibt M. Marini[1]): Paraffinierte Papiere werden mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Im Abdampfrückstand bestimmt man in üblicher Weise das Paraffin, Wachs, Stearin. Gefirniste Papiere können tierischen Leim, trocknende Öle, natürliche und synthetische Harze und Cellulosederivate enthalten, geteerte Papiere Petroleumpech oder Naturbitumen. Näheres über die Identifizierung der Tränkstoffe ist im Original einzusehen. K. Fresenius.

Futtermittel. Die Sieb- und Chloroformprobe als Hilfsmittel bei der mikroskopischen Untersuchung von Futtermehlen hat F. Bartschat[2]) nachgeprüft. Er verwendet ein Doppelsieb von je 6 *cm* Höhe und 10 *cm* Durchmesser, dessen obere Drahtsiebplatte eine Maschenweite von 1 *qmm* aufweist, während die untere eine solche von 0,5 *qmm* hat. Das obere Sieb läßt sich von dem unteren abnehmen und kann mit einem Deckel verschlossen werden. Nach Unterlegen eines Bogens Glanzpapier klopft man das mit 8—10 *g* der zu untersuchenden Handelsfuttermehlprobe beschickte Doppelsieb so lange gegen den Ballen der linken Hand, bis aus dem unteren Sieb keine wesentlichen Mengen von Feinmehlteilen mehr herausfallen. Man wägt die auf diese Weise erhaltenen drei Fraktionen grob, mittel, fein auf einer Handwaage auf 0,1 *g* genau ab und berechnet auf %. Aus diesen Prozentzahlen läßt sich schon ein Anhalt gewinnen, ob es sich um reines Schrot oder um ein Futtermehl handelt. Die Fraktionen betragen durchschnittlich

bei Gerstenschroten etwa 60% grob, 15% mittel und 25% fein,
bei Roggenschroten „ 65% „ „ 15% „ „ 20% „

während sie bei

Gerstenfuttermehlen „ 23% „ „ 17% „ „ 60% „

betragen.

Weichen die Befunde wesentlich von diesen Zahlen ab, so liegt der Verdacht einer Fälschung vor. Bei Gersten- und Roggenschroten können natürlich bei ausnahmsweise grober Schrotung die Prozentgehalte der groben Fraktion höher sein, aber das umgekehrte Verhältnis kommt bei reinen Schroten sehr selten vor, da dann der Müller bei zu feiner Schrotung unnötigen Kraft- und Stromverbrauch hätte. Man bringt nun die drei Fraktionen auf drei Petrischalen und untersucht zuerst die grobe Fraktion makroskopisch (am besten mit der binokularen Lupe von Leitz-Wetzlar). Fremde Bestandteile werden so leicht erkannt, verdächtige mit der Pinzette herausgesucht und besonders mikroskopisch untersucht. Man nimmt dazu dünne Objektträger von nur 0,6 *mm* Dicke und den Maßen 9 × 4 *cm* und ebenso dünne Deckgläser (7,5 × 25 *cm*), bringt zunächst eine kleine Messerspitze der mittleren Siebfraktion auf die äußere Hälfte des Objektträgers, gibt eine genügende Menge Chloralhydratlösung (1000 *g* Chloralhydrat + 625 *ccm* Wasser) hinzu und erwärmt vorsichtig über einem Mikrobrenner unter Hin- und Herbewegen, bis

[1]) Ind. Carta 2, 401 (1935); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 2248 (1936). — [2]) Angew. Chem. 48, 549 (1935).

das Gemisch ordentlich durchkocht. Wenn auch der nicht benetzte Teil vorsichtig erwärmt wird, springt der Objektträger nur höchst selten. Man gibt noch etwas Chloralhydratlösung hinzu, verteilt die Masse gleichmäßig mit einem Glasstab, bedeckt mit dem Deckglas und mikroskopiert. Das Bild wird sehr gut sein, da die Teilchen alle gleich groß sind ohne störende feinere oder gröbere Teilchen. Etwa vorhandene Schlämmkreide entfernt man durch Zusatz von 2—3 Tropfen 25%iger Salzsäure zur gekochten Masse. Hat man noch Vergleichsmuster zur Hand, so ist das Erkennen von Fälschungen oder Zusätzen leicht und auch eine quantitative Schätzung möglich, besonders wenn Gerstenschrot und Gerstenfuttermehl einen Roggenschrotzusatz erfahren haben. Bei Verfälschung mit Roggenkleie ist jedoch auch die feinere Fraktion bei der mikroskopischen Prüfung zu berücksichtigen. Schon die rein weiße oder mehr schmutzig graue oder dunkle Farbe der feinen Fraktion läßt erkennen, ob reine Schrote oder Mehle vorliegen oder nicht. Man prüft nun eine kleine Probe der feinen Fraktion weiter durch Einbetten in Wasser auf die Stärkeart und mit Zusatz von Chloralhydrat (ohne zu kochen!) auf Schimmel, bringt dann etwa die Hälfte der Probe in ein Reagensglas (16×2 *cm*), schüttelt mit einer genügenden Menge Chloroform bis zur gleichmäßigen Verteilung, füllt das Glas dann mit Chloroform völlig an und läßt einige Minuten stehen. Dann nimmt man die sich oben ansammelnden Schalenteilchen ab, bringt sie auf den Objektträger, schließt, wie angegeben, mit Chloralhydrat auf und mikroskopiert, wobei besonders Mutterkorn, wenn es vorher übersehen wurde, und Brandsporen leicht entdeckt werden. Bei Gegenwart mineralischer Beschwerungsmittel gießt man die obere Chloroformschicht mit den Schalen vorsichtig ab, wäscht den Rückstand mehrmals mit kleinen Chloroformmengen aus, trocknet das Glas vorsichtig durch Hin- und Herdrehen über der freien, nicht rauschenden Flamme und untersucht den Rückstand. Um die Menge der Beschwerungsmittel ungefähr festzustellen, kann man 20 *g* der ursprünglichen Probe in einem Becherglas von 200 *ccm* Inhalt mit etwa 150 *ccm* Chloroform, wie oben angegeben, übergießen und nach Entfernen der Chloroformschicht und Waschen das Glas mit dem Rückstand vorsichtig über freier Flamme trocknen und den Rückstand wägen. Man muß dabei berücksichtigen, daß ein Teil der Schlämmkreide beim Abgießen verloren geht und daß das Fett im Knochenschrot dem Rückstand entzogen ist. Aus dem Aschengehalt allein die Menge der Beschwerungsmittel zu bestimmen, führt zu falschen Resultaten. Findet sich viel Sand, so ist solcher besonders zu bestimmen. Ein Zuckergehalt verhält sich bei der Chloroformprobe wie ein Mineral; man kann auf diesem Wege den Zuckergehalt leicht ermitteln. Besonders eignet sich die Chloroformprobe zu Auffindung und Nachweis von Mineralien in Mischfuttern (z. B. ob die angegebene Menge von Fischmehl, Fleischmehl, Fleischknochenmehl, Knochenschrot, Muschelschalenschrot, Schlämmkreide usw. vorhanden ist oder nicht). Lebende Milben finden sich in der mittleren Fraktion, tote Milben oder Milbeneier gehen durch das 0,5 *mm*-Sieb und werden, ebenso wie Milbenkot, in der feinen Fraktion

nachgewiesen. Der Verfasser macht besonders auf den leichten Nachweis des Mutterkorns, der Unkrautsamen und Brandsporen aufmerksam, welche sich bei der Chloroformprobe in den obenauf schwimmenden Schalenteilchen anreichern, und empfiehlt diese Probe auch zur Prüfung des Mehls auf Mutterkorngehalt. Die Arbeit schließt mit dem Hinweis, daß man die zu diesen Proben benutzten unreinen Chloroformreste sammeln und das Chloroform gelegentlich gleichfalls mit den festen Bestandteilen zusammen aus dem Wasserbad abdestillieren, im Scheidetrichter von mitübergegangenem Wasser trennen, filtrieren, mit Calciumchlorid trocknen, abermals filtrieren und dann zu gleichem Zweck wieder verwenden kann. Der Arbeit ist eine ausführliche Tabelle von Futtermitteluntersuchungen beigegeben, die im Original einzusehen ist.

Eine neue Kjeldahlmethode zur Stickstoffbestimmung in Nährmitteln, Futterstoffen, Leder usw. ist von A. E. Beet und D. G. Furzey[1]) mitgeteilt worden: M. F. Lauro[2]) hat gefunden, daß Selen ein wirksamer Katalysator für die Stickstoffbestimmung in Mehl nach dem Kjeldahlverfahren ist, und A. E. Beet[3]) fand, daß eine Mischung aus Selen und Quecksilber noch bessere Ergebnisse liefert als jeder dieser Katalysatoren für sich. Die Verfasser berichten nun über Vergleichsanalysen von Weizenmehl unter Anwendung von Kupferkatalysator (0,15 *g* krystallisiertes Kupfersulfat und 10 *g* wasserfreies Natriumsulfat) einerseits und Selen-Quecksilberkatalysator [0,263 *g* Selen, 1,316 *g* Quecksilbersulfat (welches dem Oxyd vorzuziehen ist, das bisweilen Spuren von Nitrat enthält) und 8,421 *g* Kaliumsulfat] andererseits. Verfahren: Man beschickt den Kjeldahlkolben mit 1 *g* des zu untersuchenden Mehles, gibt für die neue Methode 10 *g* Katalysatormischung und 20 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu, schüttelt um und kocht heftig, aber unter Vermeidung übermäßigen Schäumens, bis die Flüssigkeit blaß citronengelb geworden ist. Darauf folgt noch eine „Nachkochperiode" von etwa 10 min, die genügt, aber unbedingt nötig ist. Dann wird das Ammoniak wie üblich durch Destillation bestimmt. Zum Vergleich wurde nach der Kupfersulfatmethode verfahren, indem man 1 *g* oder eine andere passende Menge des Materials zuerst über einer kleinen Flamme und nur mit 20 *ccm* reiner Schwefelsäure so lange erhitzte, bis die Verkohlung und das Schäumen nachgelassen hatte; dann wurden, nachdem die Mischung etwas abgekühlt war, 10 *g* wasserfreies Natriumsulfat und 0,15 *g* krystallisiertes Kupfersulfat hinzugegeben; nun wurde das Gemisch bis zum Klarwerden lebhaft gekocht; daran schloß sich dann ebenfalls ein „Nachkochen" von $^1/_2$ Stde. Es zeigte sich, daß beim Weglassen des Nachkochens bei der Kupfersulfatmethode die Resultate etwa 2% zu niedrig ausfielen, während bei der Selen-Quecksilbermethode dieser Minderbefund nur 0,5%, auf den prozentischen Stickstoffgehalt berechnet, betrug. Jedenfalls wurde mit der neuen Methode mit 10 min Nachkochzeit der Höchstwert erreicht. Man könnte in letzterem Falle

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 108 T (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 401 (1931); vergl. diese Ztschrft. **96**, 298 (1934). — [3]) Fuel Sci. Pract. **11**, 196 (1932); vergl. diese Ztschrft. **100**, 328 (1935).

das Nachkochen weglassen; es ist aber immerhin als Sicherheitsmaßregel zu empfehlen. A. E. Beet hat beobachtet, daß zu langes Kochen einen geringen Ammoniakverlust bewirkt, wobei ungewiß bleibt, ob sich wirklich Ammoniumsalz zersetzt oder als solches flüchtig wird [W. W. Illarionow und Nina A. Ssolowjewa[1])]. Man kann den Verlust vermeiden, indem man an Stelle von 20 *ccm* 30 *ccm* Schwefelsäure zugibt, welcher Zusatz den Siedepunkt des Gemisches und daher die Arbeitstemperatur herabsetzt. Trotzdem ist dieser Sonderzusatz nicht zu empfehlen, weil er die Reaktion verlangsamt, wodurch viel vom Vorteil des neuen Katalysators verloren geht. Wenn man nur 10 min lang nachkocht, so hat man mit der kleinen Säuremenge keinen merklichen Verlust zu befürchten. Die Verfasser führen weitere Analysenreihen an, in denen geringere Einwagen verwendet werden; dabei zeigt sich ebenfalls, daß mit dem neuen Katalysator fast die Hälfte der Arbeitszeit ohne Einbuße an Genauigkeit gespart wird. Die Methode wurde für viele andere Materialien, wie Getreide-Nährmittel, Patentfuttermittel, Fleischextrakt usw. angewendet und völlig zuverlässig befunden. Der angewendete Apparat ist in der Zeitschrift „Fuel" **13**, 343 (1934) beschrieben und das dort beschriebene Verfahren befolgt; lediglich wurden zur Absorption des Ammoniaks 20 *ccm* gesättigte Borsäurelösung statt 10 *ccm* verwendet. Bei früheren Bestimmungen hatte man mehr Kupfersulfat, nämlich 1 *g* verwendet, hatte also eine niedrigere Arbeitstemperatur entsprechend 30 *ccm* Schwefelsäure anstatt 20 *ccm*, wodurch allerdings die beobachtete Differenz in der Wirkung der beiden Katalysatoren geringer wird; die Bestimmung des Endpunktes erheischt aber mehr Sorgfalt und die Umwandlung der letzten 1 oder 2% Stickstoff in Ammoniak erfordert mit dem Kupferkatalysator viel längere Zeit.

Bemerkungen über das Mahlen von Futtermitteln in einer Kraftmühle veröffentlicht F. J. Elliott[2]). Er hat beobachtet, daß beim Vermahlen von Grasproben, welche zu analytischen Untersuchungszwecken bald mit einer Handmühle, bald mit einer durch Motorantrieb bewegten Mühle zerkleinert wurden, beträchtliche Abweichungen bei der Bestimmung des Rohproteingehaltes auftraten. Dabei konnten diese Abweichungen weder von einem Fehler beim Musterziehen, noch von einer Abänderung der Analysentechnik im Laboratorium herrühren. Der Verfasser hat deshalb 1000 *g* „armes" Wiesenheu zunächst durch eine gewöhnliche Haushalts-Fleischhackmaschine getrieben, das Material mit der Hand 15 min lang sorgfältig gemischt und in fünf gleiche Teile geteilt, von denen einer ohne weitere Behandlung in eine Flasche eingeschlossen wurde. Die übrigen vier Muster wurden in einer Laboratoriumskraftmühle, welche 7600 Umdrehungen/min bei einem Antrieb durch einen 2 PS-Motor leistete, derart gemahlen, daß das erste Muster durch das $^1/_8$, das zweite durch das $^1/_{16}$, das nächste durch das $^1/_{32}$ und das letzte durch das $^1/_{64}$ Zoll-Sieb hindurchging. Von jedem dieser fünf Muster wurde nach der üblichen Kjeldahlmethode je eine Doppelbestimmung des Stickstoffs gemacht und der Gesamt-Rohproteingehalt durch

[1]) Diese Ztschrft. **100**, 328 (1935). — [2]) Analyst **59**, 606 (1934).

Multiplikation des Stickstoff-%-Gehaltes mit 6,25 errechnet. Gleichzeitig wurde der Feuchtigkeitsgehalt jedes der fünf Muster doppelt durch Trocknen von je 5 *g* während 24 Stdn. in einem elektrisch geheizten Trockenschrank bei 100° C bestimmt. Es ergab sich, wie die folgende Tabelle zeigt, daß die Muster, welche in der Kraftmühle gemahlen worden waren, gegenüber dem in der Fleischhackmaschine zerkleinerten Material beträchtlich an Rohproteingehalt abgenommen hatten:

	Fleisch-maschine	Kraftmühle mit $^1/_8$″ Sieb	mit $^1/_{16}$″ Sieb	mit $^1/_{32}$″ Sieb	mit $^1/_{64}$″ Sieb
Im Mittel: Gehalt an Rohprotein in der Trockensubstanz	9,816%	9,430%	9,292%	9 284%	9,300%

Auffällig ist, daß das Produkt des $^1/_8$″-Siebes verhältnismäßig den geringsten Rohproteinverlust zeigt, aber augenscheinlich ist doch der Verlust der vier feiner gemahlenen Muster. Um nun zu prüfen, ob bei hochproteinhaltigem Material die gleiche Wirkung hervorgebracht wird, wurde der Versuch mit entschalten gemahlenen Nußkuchen wiederholt. Auch hier zeigten sich beträchtliche Abnahmen bei feiner Mahlung:

	Fleisch-maschine	Kraftmühle mit $^1/_8$″ Sieb	mit $^1/_{16}$″ Sieb	mit $^1/_{32}$″ Sieb	mit $^1/_{64}$″ Sieb
Im Mittel	57,388%	55,550%	55,974%	55,862%	55,200%

Hier haben die durch das $^1/_8$″- und durch das $^1/_{64}$″-Sieb gegangenen Muster den größten Rohproteinverlust erlitten. Die Versuche zeigen also, daß durch die Anwendung einer Kraftmühle sowohl bei viel als auch bei wenig Protein enthaltenden Futtermitteln bemerkenswerte Proteinverluste entstehen. Im Fall des Heues scheint der Grad der Mahlung keinen bedeutenden Unterschied zu machen. Eine Erklärung fehlt für die Tatsache, daß bei den Nußkuchen die durch das $^1/_8$″- und das $^1/_{64}$″-Sieb gegangenen Anteile die höheren Proteinverluste gegenüber den mittleren Anteilen zeigen. Die Kraftmühle gibt ihr Mahlprodukt in eine Lade, einen verschlossenen Kasten, ab, an den sich weiter ein Staubbeutel zum Absaugen des feinsten Mahlstaubes anschließt. Es wurde nun beobachtet, daß der Inhalt dieses Beutels regelmäßig stickstoff-, also proteinreicher ist als die Hauptmenge des übrigen Mahlgutes, und diese Tatsache scheint eine Erklärung der beobachteten Abweichung zu bieten. Daß eine gewisse Menge von sehr fein verteiltem Material auch durch den Beutel nicht zurückgehalten wird, ist beim Mahlprozeß augenscheinlich. Der Verfasser hat 2500 *g* des Heues, wie es schon oben verwendet wurde, in der Hand-Fleischhackmaschine zerkleinert, nach $^1/_4$stündigem sorgfältigen Mischen fünf Portionen zu je 400 *g* aus dem ganzen gezogen und durch

das $^1/_{32}$''-Sieb getrieben. In jedem Fall wurde der Inhalt der Lade und des Beutels sorgfältig gesammelt und besonders gewogen. Es zeigte sich, daß im Mittel in der Lade 87,53% (±1,53), im Beutel 8,85% (±1,57), damit also ein Verlust von 3,6% (±0,11) festgestellt wurde. Das Muster in der Lade zeigte im Mittel 9,21%, das im Beutel im Mittel 11,86% Proteingehalt. Nimmt man an, daß der Proteingehalt des Verlustanteils (3,36%) gerade so hoch ist wie der des Beutelinhalts, so erklären sich schon 41,14% des Gesamtverlustes. Da aber die vorhergehende Fraktion einen wesentlich höheren Proteingehalt hat als die spätere, so ist wahrscheinlich, daß sich die Differenz völlig erklärt. Es ist augenscheinlich zwar unmöglich, den Proteingehalt der verlorenen Fraktion zu bestimmen, aber man hat eine gewisse Berechtigung, anzunehmen, daß dieser Wert höher ist als der des Beutelinhaltes, da sich der Proteingehalt des letzteren wesentlich höher gezeigt hat als der des Inhalts der Lade. Jedenfalls beträgt die noch zu klärende Differenz nur 0,11%.

Über den Fasergehalt eines englischen gemahlenen Weizenfuttermittels sowie über die Faserbestimmung berichten E. A. Fisher und R. H. Carter[1]). Sie geben an, daß die Fehler der Methode der Fertilers and Feeding Stuff Regulations 1927 bei sorgfältiger Arbeit 0,6% nicht überschreiten dürfen. Einzelheiten sind im Original einzusehen.

Zur Bestimmung von verdaulichem Eiweiß und dem Futterwert gibt B. Dirks[2]) folgende Vorschrift: Zur Rohproteinbestimmung nach einem Schnellverfahren werden 25 *mg* Rohprotein entsprechende Substanzmengen mit 3 *ccm* Schwefelsäure und 1 *ccm* Wasser und einigen Körnchen Kaliumsulfat aufgeschlossen, man verdünnt auf 50 *ccm* und neutralisiert davon 10 *ccm* mit 0,5 n-Natronlauge, wobei die Laugenmenge in einem Parallelversuch gegen Thymolblau besonders ermittelt wurde. Zu dem neutralisierten Gemisch fügt man 20 *ccm* Natriumboratpufferlösung vom p_H-Wert 10,5 zu und colorimetriert mit Neßlers Reagens. Zur Bestimmung des verdaulichen Proteins wurden 2 *g* Substanz mit 480 *ccm* Wasser auf 80° C erhitzt und rohfaserreiche Stoffe (Heu) mit siedendem Wasser behandelt, dann mit Pepsin-Salzsäure verdaut; dann wurde in 20 *ccm* Verdauungsflüssigkeit der Stickstoff nach dem Mikro-Kjeldahlverfahren bestimmt. Zur Ermittlung des Reineiweißes wurde das Verfahren von F. Barnstein in ein Mikroverfahren abgeändert. Zu erwähnen ist noch, daß bei der Vorbehandlung der Proben zur Untersuchung ein Trocknen über 40° C zu vermeiden ist.

Nachweis und Bestimmung der Buttersäure in Silofutter beschreibt L. Klinc[3]) nach einer neuen Methode, die gegebenenfalls mikrojodometrisch auszuführen ist.

Zur Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Blutmehl und fettreichen Fischmehlen hat sich eine von G. Hager[4])

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 313 T (1934). — [2]) Kühn-Archiv **39**, 135 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2464 (1936). — [3]) Biedermanns Zentrbl. Agr.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. B. Tierernährg. 7, 281 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1628 (1935). — [4]) Angew. Chem. **48**, 152 (1935).

eingeleitete Diskussion über die Ausführungen von H. Wewers[1]) entwickelt. Hager stellt dabei fest, daß die Bestimmung der Verdaulichkeit irgend eines Futtermittels mit Hilfe von Laboratoriumsmethoden nur Sinn und Zweck hat, wenn die Verfahren am Tierversuch geeicht sind; das sei aber nur bei der Vorschrift von K. Wedemeyer[2]) der Fall und diese dürfe daher nicht geändert werden.

Zur Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Blutmehl und fettreichen Fischmehlen bringt auch E. Waltzinger[3]) eine Kritik der Arbeiten von H. Wewers[4]). Letzterer hat Unstimmigkeiten bei der Bestimmung des verdaulichen Proteins nach Stutzer festgestellt. Der Verfasser glaubt diese großen Abweichungen durch die äußere Beschaffenheit vieler Blut- und Fischmehle erklären zu können; die Forderung, daß die Probe durch ein 1 *mm*-Sieb gehen soll, ist ungenügend für den Laboratoriumsversuch. Der Magen zerkleinert mit seiner energischen Peristaltik viel stärker. Man bekommt normale und sehr gut übereinstimmende Resultate, wenn man die Probe (2 *g*) vorher in einer Reibschale mit einem kleinen Teil der verdünnten Salzsäure sehr fein zerreibt, abschlämmt, wieder zerreibt usw., bis alles ganz fein ist; auch darf bei der Herstellung nicht überhitzt werden. Ferner ist beim Versuch auf häufiges Umschütteln des Kolbeninhaltes zu achten. Das Auflockern und Quellen der Teilchen durch Extraktion des Fettes führt auch nicht weiter als das feine Zerreiben im Mörser und ist nichts Neues. Eine Verringerung der Einwage beeinflußt das Ergebnis nicht.

Über die Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Blutmehl und fettreichen Fischmehlen liefert auch O. Wagner[5]) einen Beitrag: Er prüft die bisherigen Methoden von E. Abderhalden[6]) und K. Oshima[7]) nach und findet Fehlerquellen, sowohl in der Art und Dauer des Umrührens während der Verdauungszeit, als in der Form der Gefäße, ferner beim p_H-Wert, bei der Anwendung von Auflockerungsmitteln wie Bleicherde oder Filtercel[8]), bei der Stärke, Menge und Temperatur der Auswaschsäure; er gibt daher eine neue Arbeitsvorschrift, welche die gefundenen Fehler ausschließen soll. In einen 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben wird 1 *g* Pepsin „Merck reinst" in 150 *ccm* 0,1 n-Salzsäure gelöst und mit 2 *g* Substanz (genau gewogen) (Fischmehl usw.) versetzt. Die Flasche wird mit einem Kork verschlossen in einem Brutschrank bei 37—40° C während 44—48 Stdn. aufbewahrt und mindestens 15mal in dieser Zeit gut umgeschüttelt, am besten unter Verwendung eines langsam laufenden Rühr- oder Schüttelwerks. Am Schluß der Verdauung saugt man die Lösung bei möglichst geringem Vakuum über ein stickstofffreies Filter ab und wäscht mit 200 *ccm* 0,1 n-Salzsäure, die auf 40—45° C erwärmt ist, aus; der feuchte Rückstand wird dann mit dem Filter nach Kjeldahl zur Bestimmung des unverdauten Proteins verbrannt. Eine

[1]) Angew. Chem. **47**, 822 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 461 (1935). — [2]) Landw. Vers. St. **51**, 374 (1899); vergl. diese Ztschrft. **38**, 727 (1899). — [3]) Angew. Chem. **48**, 215 (1935). — [4]) a. a. O. — [5]) Angew. Chem. **48**, 339 (1935). — [6]) Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. 4, Teil 9, S. 743. — [7]) School of Fishery, Hokeida Imp. University Japan **4** (1934). — [8]) Zu beziehen von der Firma Scheibler, Elberfeld.

Entfettung des Materials ist dabei nicht nötig, da nach den Versuchen des Verfassers die Werte dadurch nicht beeinflußt werden; ein Zusatz von Toluol (Oshima) ist nur schädlich und kann deshalb in Wegfall kommen. Die Arbeit ist durch zahlreiche, in Tabellen zusammengestellte Beleganalysen erläutert, welche im Original einzusehen sind.

Die Bestimmung des Hülsengehaltes von Erdnußkuchenmehlen setzt nach G. Hager[1]) voraus, daß man den Rohfasergehalt des hülsenfreien Erdnußkuchenmaterials einerseits und den Fasergehalt von gemahlenen Erdnußhülsen andererseits genau kennt. Der Verfasser gibt folgendes Bestimmungsverfahren an: 3 *g* Erdnußkuchenmehl werden mit 50 *ccm* 10%iger Kalilauge 3 min gekocht und nach dem Verdünnen durch Seidengaze koliert; dabei wird der Rückstand ohne Verlust in ein Spitzglas gebracht; die Hülsen werden durch Abschlämmen von den sonstigen Kuchenanteilen vorsichtig getrennt. Dies wird mehrmals wiederholt, der Rückstand dann in eine gewogene Schale gespült, das Wasser verdampft und der Rückstand getrocknet und gewogen. Den Umrechnungsfaktor ermittelt man durch die gleichartige Behandlung des Hülsenmehls. Der Verfasser veröffentlicht eine Reihe von Analysenergebnissen der Versuchsstationen Bonn, Münster und Hildesheim, welche die Brauchbarkeit des Verfahrens dartun:

In Erdnußkuchenmehl mit	5%	10%	15%	20% Schalen
fand Bonn	5,8%	10,8%	15,5%	21,1% „
„ Münster	4,6%	9,1%	13,5%	19,0% „
„ Hildesheim . . .	4,1%	9,6%	15,6%	19,0% „

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Schalen in Sonnenblumenkuchen und -schrot beschreiben A. Ljutenberg und T. Rosenberg[2]): 2 *g* entfetteter, durch ein 1 *mm*-Sieb hindurch getriebener Ölkuchen (oder Schrot) werden mit 200 *ccm* 1%iger Salzsäure $^1/_2$ Stde. gekocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers; dann gibt man 80—100 *ccm* heißes Wasser hinzu, saugt die Flüssigkeit durch einen mit Wolle und Papierfilter ausgestatteten Trichter ab, wäscht, überträgt den Hülsenrückstand auf ein gewogenes Filter, wäscht bis zur Lackmusneutralität aus und danach mit je 25 *ccm* Äthanol und Äther; dann wird bei 105—110° C getrocknet.

Zur Bestimmung von Sonnenblumenschalen bemerkt W. Sjusenko[3]), daß bei Bestimmung des Schalengehaltes nach Grimme und nach dem Ammoniakverfahren größere Abweichungen (22,49% nach Grimme gegen 14,56% nach der anderen Methode) festgestellt werden. Den ungenaueren Wert liefert die Methode nach Grimme.

Der chemische Nachweis von bitterstoff-frei gezüchteten gelben Lupinen ist von F. E. Nottbohm und Fr. Mayer[4]) geführt worden. Das Spartein kann in Form seines Dipikrates quantitativ be-

[1]) Landw. Vers.-St. **123**, 57 (1935). — [2]) Arb. allruss. zentr. wiss. Fett-Forsch.-Inst. (russ.) Nr. 2, 70 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2621 (1935). — [3]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **11**, 74 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3995 (1935). — [4]) Landwirtsch. Jahrb. **81**, 1 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3998 (1935).

stimmt werden: 10 *g* gemahlene Pflanzensubstanz werden mit 12 *g* grießfeinem Bimsstein und 6 *ccm* 10%igem Ammoniak gemischt und unter wiederholtem Rühren 1 Stde. stehen gelassen. Ein im Soxhletapparat gewonnener Chloroformauszug wird nahezu abgedampft und der Rest in einer Porzellanschale mit 50 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Salzsäure (D 1,124) am Wasserbad von Chloroform befreit. Nach 1stündiger Einwirkung bei 4,5 at wird von den Fettsäuren abgegossen und das Filtrat mit Tierkohle entfärbt, auf 0,5 *ccm* eingeengt und mit 30 *ccm* Wasser aufgenommen. Nach Neutralisation mit 0,5 n-Natronlauge (Methylrot) und Zugabe von 2 *ccm* (= 0,3 *g*) Kochsalz wird mit 30 *ccm* kaltgesättigter Pikrinsäurelösung gefällt und nach $^1/_2$ Stde. filtriert. Man wäscht mit 15 *ccm* 0,005 m-Pikrinsäure-Lösung und dann mit 2 *ccm* Wasser nach und wägt nach Filtrieren und Trocknen bei 102° C. — Weiter wird ein Verfahren zur Isolierung von Spartein angegeben. Der Gesamtalkaloidgehalt verschiedener Lupinen betrug 0,77—0,89%, bei Hochzuchtstämmen entsprechen den Entbitterungsgraden 100,0; 99,6; 96,1 Gehalte von 0; 0,0010; 0,0148%. Das Verhältnis Spartein:Lupinin wurde zu 1:1,7 gefunden.

Eine Methode zur Bestimmung des Schalengehalts in Ricinusschrot geben M. Ssokolowa und S. Korpuss[1]) an: Etwa 5 *g* zerkleinertes Schrot (2 *mm*-Sieb) werden mit 200 *ccm* Natronlauge von 1° Bé 2 Stdn. bei 45° C behandelt. In dieser Zeit sinken die Schalen zu Boden, während die übrigen Anteile des Schrots entweder gelöst werden oder suspendiert bleiben. Nach kurzem Umschütteln läßt man die Schalen absitzen, gießt die Flüssigkeit ab, dekantiert 3—4mal mit Wasser, bringt die Schalen auf das Filter, wäscht durch Absaugen aus, trocknet und wägt.

Die Extraktionsdauer bei der Bestimmung des Ölgehaltes von Ölkuchen hat A. Ssorokin[2]) nachgeprüft. Es ist schwierig, das Extraktionsende festzustellen, da selbst nach mehrstündiger Extraktion noch nicht alles in Äther Lösliche herausgelöst ist. Anhaltspunkte lassen sich aus dem Verlauf der Extraktionskurve erhalten. Für die Praxis wird 4stündige Extraktion der Ölkuchenprobe, Vermischen mit Sand und nochmalige 2stündige Extraktion empfohlen. K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Über die gravimetrische elektrolytische Abscheidung von Metallen aus pharmazeutischen Chemikalien berichtet S. G. Liversedge[3]). Zur Bestimmung von Quecksilber kann man gut das Kaliumquecksilberjodid-Doppelsalz benutzen, nur muß man vor der Elektrolyse die Lösung mit Soda alkalisieren, damit kein Jod an der Anode frei wird. Wenn man

[1]) Arb. allruss. zentr. wiss. Fett-Forsch.-Inst. (russ.) Nr. 2, 77 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2621 (1935). — [2]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **10**, Nr. 6, 13 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1315 (1935). — [3]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **2**, 243 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, II, 2919 (1929); Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **3**, 482 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 822 (1931).

QuecksilberII-jodid im Gewicht von 1,2225 *g* nach Zugabe von Kaliumjodid bis zur klaren Lösung anfänglich mit 6 und zuletzt mit 3 Amp. bei 80° 10—15 min unter Umrühren elektrolysiert, so erhält man gute Resultate. Beim Präparat Hydrargyrum cum Creta muß man zuvor das Calcium entfernen und kann dann entweder die Salpetersäuremethode oder die Doppeljodidmethode zur Elektrolyse anwenden. Zur Trocknung des abgeschiedenen Quecksilbers taucht man die Kathode mehrmals in wasserfreien Alkohol und Äther und entfernt den Äther durch einen trocknen Luftstrom innerhalb 1 min. Nach 5 min langem Stehen im Exsiccator kann die Kathode gewogen werden. Zur Wismutbestimmung in Wismutnatriumtartrat löst man 0,5—1,0 *g* in Wasser, gibt 2,5 *ccm* konz. Salpetersäure hinzu und elektrolysiert bei 70° und 2 Amp. Bei organischen Wismutsalzen wie z. B. Citrat, Salicylat, Carbonat, Wismutsubgallat und Wismuttribromphenol verbrennt man die organische Substanz, behandelt dann mit Citronensäure und einem Überschuß an Ammoniak, macht mit Salpetersäure ganz schwach sauer, verdünnt 0,5 *ccm* des Ausgangsmaterials auf 70 *ccm* und elektrolysiert bei 70°. Zur Antimonbestimmung in Brechweinstein löst man 0,5—1,0 *g* in einer gerade ausreichenden Menge Wasser, gibt 3 *g* Weinsäure und 2 *g* Natriumsulfat sowie 0,5 *g* Hydrazinsulfat hinzu, verdünnt auf 80 *ccm* und elektrolysiert 15 min bei 80° und 3 Amp. Gute Werte erhält man bei der Silberbestimmung, wenn man Silbernitrat in salpetersaurer Lösung mit 5 Amp. oder Kaliumsilbercyanid mit 8—10 Amp. bei Siedetemperatur elektrolysiert. Die Siedetemperatur verhindert die Bildung von Silberperoxyd an der Anode. Cadmiumsalzlösungen muß man vor der Elektrolyse mit Kaliumcyanid und Natriumhydroxyd behandeln.

Die elektrolytische Abscheidung von Blei an der Kathode gelingt bei Bleisubacetatlösung, wenn man 1 *ccm* dieser Lösung mit 1 *g* Weinsäure in Wasser kocht, Kalilauge zusetzt und auf 70 *ccm* verdünnt. Die Elektrolyse ist in $^1/_4$ Stde. beendet. In der Arbeit werden auch noch Angaben über die elektrolytische Bestimmung von Nickel und Kobalt gemacht. Die Bestimmung von Zinn nach der Methode von J. Švéda und R. Uzel[1]) gibt zuverlässige Werte. W. Dehio.

Zur Bestimmung des Alkohols in Narkosechloroform schlagen R. Fabre und D. Brard[2]) nachfolgendes Verfahren vor: 5 *ccm* des Chloroforms schüttelt man 3mal mit je 10 *ccm* Wasser aus, füllt die vereinigten wäßrigen Flüssigkeiten mit Wasser auf 100 *ccm* auf, mischt und bringt 5 *ccm* der Flüssigkeit in einen Schliffstopfenkolben zu einer Mischung von 4,1 *ccm* Schwefelsäure (2 Vol. konz. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) und 5 *ccm* 0,2%iger Kaliumbichromatlösung. Den geschlossenen Kolben erwärmt man 1 Stde. auf dem Wasserbad auf 85°, kühlt ab, setzt 5 *ccm* einer 0,76%igen Lösung von krystallisiertem Ferro-ammoniumsulfat hinzu und titriert mit 0,01 n-Permanganatlösung auf Schwachrosa. Der Verbrauch an 0,01 n-Permanganatlösung beträgt N^1 *ccm*. Nebenbei wird

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 143 (1931); **87**, 227 (1932). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **19**, 5 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3627 (1934).

ein Blindversuch ausgeführt, dessen Verbrauch an Permanganatlösung N *ccm* ist. Zur Berechnung des Alkoholgehaltes in 1 *kg* Narkosechloroform wird nachfolgende Formel verwendet:

$$[(10—0{,}4906)\ (N—N^1) \times 20]/(4{,}262 \times 7{,}475)\ g \text{ Alkohol.}$$

W. Dehio.

Eine vollständige volumetrische Analyse der Lösung von essigsaurer Tonerde geben F. Vieböck und K. Fuchs[1]). Auf eine richtige Einstellung der Lösung prüft man, indem man 10 *ccm* gegen Thymolblaulösung mit n-Salzsäure auf den Farbton einer mit Thymolblau versetzten 0,007 n-Salzsäure (26,5 *ccm* Wasser + 2 *ccm* 0,1 n-Salzsäure) titriert. Hierbei müssen weitere 0,1—0,2 *ccm* n-Salzsäure den Farbton einer mit Thymolblau versetzten 0,01 n-Salzsäure (22,5 *ccm* Wasser + 2,5 *ccm* 0,1 n-Salzsäure) hervorrufen, da sonst die Lösung Aluminiumsulfat enthält. Eine richtig eingestellte Lösung von essigsaurer Tonerde verbraucht hierbei 14,8 bis 15,3 *ccm* n-Salzsäure. Zur Bestimmung der gebundenen Säure verdünnt man 10 *ccm* auf 100 *ccm*, versetzt 20 *ccm* der Verdünnung mit einer neutralen Lösung von 2 *g* Seignettesalz, löst die entstehende Trübung durch Schwenken oder Erwärmen und titriert mit carbonatfreier 0,1 n-Lauge gegen Phenolphthalein auf Rot. Dann setzt man 4 *ccm* einer n-Bariumchloridlösung hinzu und titriert die wieder sauer gewordene Lösung zu Ende. Zur Bestimmung des Aluminiumhydroxyds versetzt man 20 *ccm* der Tonerdelösung mit 15 *ccm* 0,1 n-Salzsäure und 3 *g* neutralem Kaliumoxalat; ist viel Calciumacetat zugegen, so erwärmt man, da ausfallendes Kaliumoxalat leicht basisches Aluminiumsalz mitreißt. Dann gibt man viel Phenolphthalein hinzu und titriert nach kurzer Zeit mit Lauge unter Schwenken auf ein erstes blasses Rosa. Man läßt den Kolben verschlossen stehen und beobachtet, ob die Rotfärbung hierbei wesentlich zunimmt; in diesem Falle titriert man mit Säure zurück und zieht den Säureverbrauch von der Lauge ab.

Die Bestimmung des Aluminiums und der Borsäure in einer mit 2% Borsäure konservierten Lösung von essigsaurer Tonerde läßt sich maßanalytisch in der Weise ausführen, daß man 2 *ccm* mit 10 *ccm* Wasser, 2 *g* neutralem Seignettesalz und 4 *ccm* n-Bariumchloridlösung versetzt; bei einem richtigen Gehalt an Aluminium darf diese Mischung durch 19 *ccm* 0,1 n-Lauge noch nicht, muß aber durch 20,5 *ccm* Lauge getrübt werden (Essigsäure an Aluminium gebunden). Bei einem Gehalt von 2% Borsäure müssen nach Zusatz von Invertzuckerlösung noch weitere 6—8 *ccm* der Lauge bis zum Umschlag mit Phenolphthalein gebraucht werden (Borsäure).

In der Arbeit werden die theoretische Begründung der Methoden und Beleganalysen gegeben. W. Dehio.

Eine Schnellmethode zur maßanalytischen Bestimmung und Trennung von Aluminium und Kupfer mit o-Oxychinolin in arzneilichen Zubereitungen veröffentlicht Z. Csipke[2]). Man trennt das Kupfer vom

[1]) Pharm. Monatsh. **15**, 34 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3093 (1934). — [2]) Magyar Gyógyszerésztud. Társaság Értesitöje **9**, 437 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1086 (1934).

Aluminium durch Fällung mit Oxychinolin in alkalischer Tartratlösung, löst das abgetrennte Kupferoxinat in Salzsäure und bestimmt das Kupfer jodometrisch nach der Methode von E. de Haën. Das Filtrat versetzt man mit einem Überschuß von Eisessig und fällt nun das Aluminium als Oxinat. Dieses bestimmt man ebenfalls jodometrisch. W. Dehio.

Zu den chemischen Untersuchungsmethoden der österreichischen Pharmacopöe bringt Ortrud Frey[1]) einige Verbesserungsvorschläge. So soll die Prüfung des Stearins auf Paraffin und Fett durch die Bestimmung der Verseifungs- und Säurezahl und in fraglichen Fällen auch durch Bestimmung des Unverseifbaren ersetzt werden. Neutralfett erkennt man an der großen Differenz zwischen Verseifungs- und Säurezahl, Paraffin an der Herabsetzung beider und Ölsäure durch Bestimmung der Jodzahl nach Hanuš, wenn diese höher als 5 ist.

Zur Bestimmung des Jalapins in Jalapenharz, sowie zur Gehaltsbestimmung von Formalin schlägt Ortrud Frey die Arbeitsmethoden des DAB VI vor. W. Dehio.

Zur Wertbestimmung von Nitroglycerinlösungen hat Ph. Horkheimer[2]) verschiedene Verfahren nachgeprüft. Gleichmäßige Werte erhält man nach dem DAB VI, wenn man dabei die Wasserbadtemperatur auf über 70—75°, am besten auf 100° erhält. Das Verfahren der Pharmacopöe Suec. gab gleichmäßige Werte, wenn die kalte Verseifung unter Zusatz von 0,2 *ccm* konz. Wasserstoffsuperoxydlösung vorgenommen wurde. Nach dem Verfahren von N. Schoorl[3]) wurden nur annähernde Werte erhalten; es erfordert außerdem unbedingt einen Blindversuch. Horkheimer hält das Verfahren der Firma Merck für vorteilhafter als das des DAB VI. Dazu erhitzt man eine Mischung von 10 *g* der Lösung, 10 *ccm* alkoholischer 0,5 n-Lauge, 50 *ccm* Wasser und genau 0,25 *ccm* konz. Wasserstoffsuperoxydlösung $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, setzt 1 *ccm* Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert die noch heiße Mischung mit 0,5 n-Salzsäure auf Farblos. Der Sollverbrauch beträgt dabei 5,7—5,5 *ccm*. W. Dehio.

Zur Bestimmung der Kupfergrenzen in der britischen Pharmacopöe schlägt F. J. Flowerdew[4]) eine Abänderung des Verfahrens von L. A. Haddock und N. Evers[5]) vor, welches bei allen Substanzen mit Ausnahme der Wismutverbindungen angewendet werden kann. Man bringt dazu eine Lösung von 2—5 *g* der Probe in etwa 60 *ccm* Wasser in ein 100 *ccm*-Neßlerglas und versetzt die Lösung mit 1 *ccm* Ammoniak und 10 *ccm* einer 0,1%igen wäßrigen Natrium-diäthyldithiocarbamatlösung. Zum Vergleich dient eine Standardkupfersulfatlösung, welche in 1 *ccm* 0,00001 *g* Cu enthält und von der man Lösungen verschiedenen Gehalts herstellt. Diese ebenso behandelten Kupferlösungen benutzt man dann

---

[1]) Wiss. Mitt. Österr. Heilmittelstelle **11**, 9 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1226 (1933). — [2]) Pharm. Ztg. **79**, 353 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 811 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **99**, 379 (1934). — [4]) Pharm. Journ. **132**, 413 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 481 (1934). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **97**, 47 (1934).

zum Vergleich mit der zu untersuchenden Lösung, indem man auf weißem Untergrund und im reflektierten Licht colorimetriert. Für Rohr-, Trauben- und Milchzucker, sowie für Calciumchlorid, Natriumchlorid und Ammoniumchlorid schlägt Flowerdew eine Kupfergrenze von $3:10^6$ vor, für Glycerin und Magnesium carbonicum leve und ponderosum eine solche von $5:10^6$. W. Dehio.

Zum Nachweis von Scopolamin und Atropin bei Gegenwart von Phenol äthert Ortrud Frey[1]) die Alkaloide aus der alkalischen Lösung aus, um sie vom Phenol abzutrennen. Dann wird der Äther abgedampft und der Rückstand mit rauchender Salpetersäure zur Trockne gebracht. Nach Zusatz von alkoholischer Kalilauge zum Rückstand geben die genannten Alkaloide eine Violettfärbung, die aber nur eintritt, wenn kein Phenol zugegen ist. W. Dehio.

Ein Verfahren zur Gehaltsbestimmung von Ipecacuanha-fluidextrakt, bei welchem die lästige Emulsionsbildung vermieden wird, geben M. Bye, R. E. Schoetzow, J. W. E. Harrisson und L. D. Seif[2]) an. Man gibt 10 *ccm* des Extraktes in eine Abdampfschale zu alkaloidfreiem Absorptionspapier oder Asbest, trocknet bei einer Temperatur von weniger als 60^0 und bringt den Rückstand in 100 *ccm* peroxydfreien Äther, schüttelt im verschlossenen Gefäß und läßt 5 min stehen. Die Schale spült man mit wenig 10%igem Ammoniak nach und gibt diesen Rest und noch soviel, daß man im ganzen 10 *ccm* Ammoniak zusetzt, zur Äthermischung. Dann schüttelt man 1 Stde. in der Schüttelmaschine oder 2 Stdn. zeitweilig mit der Hand, läßt über Nacht stehen, schüttelt wieder 1 Stde. und dekantiert nach dem Absetzen 50 *ccm* der klaren Flüssigkeit in einen Scheidetrichter. Das Alkaloid zieht man mit 15 *ccm* und so oft mit je 10 *ccm* einer etwa n-Schwefelsäure aus, bis der Verdampfungsrückstand einer Probe mit Kaliumquecksilberjodidlösung keine Reaktion mehr zeigt. Dann filtriert man die saure Lösung in einen zweiten Scheidetrichter, setzt ein gleiches Volumen peroxydfreien Äthers hinzu, macht mit 10%igem Ammoniak alkalisch und erschöpft die Flüssigkeit mit dem Äther. Die ätherische Flüssigkeit filtriert man, destilliert den Äther bis auf einen geringen Rückstand ab und wiederholt die Destillation nach einem neuen Zusatz von 5 *ccm* Äther. Hierauf gibt man 10 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure zum Rest der ätherischen Flüssigkeit, vertreibt den Äther durch Erwärmen und titriert nach dem Erkalten mit 0,1 n-Lauge gegen Methylrot. 1 *ccm* der 0,1 n-Schwefelsäure entspricht 0,00240 *g* ätherlöslichen Ipecacuanha-Alkaloiden. W. Dehio.

Die Bestimmung des Rohkresolgehaltes von Liquor Cresoli saponatus nach dem DAB VI hat nach K. Handke[3]) verschiedene Fehlerquellen. So bleiben nicht nur 2—4% des Kresols im Destillationsrückstand,

[1]) Wiss. Mitt. Österr. Heilmittelstelle **12**, 3 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1500 (1934). — [2]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 965 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1086 (1934). — [3]) Standesztg. deutsch. Apotheker **49**, 1183 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3656 (1934); Standesztg. deutsch. Apotheker **50**, 335 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3311 (1935).

sondern das destillierte und ausgeschüttelte Kresol hält bei 100° noch hartnäckig Teile des Lösungsmittels zurück; außerdem verflüchtigt sich noch beim Trocknen ein Teil des Kresols. K. Handke schlägt daher folgendes Verfahren vor: Man mischt 40 *g* 15%ige Natronlauge, 20 *g* Wasser und 40 *g* 10%ige Calciumchloridlösung ($CaCl_2 . 6 H_2O$), setzt 20 *g* der Kresolseifenlösung hinzu, schüttelt 1 min und filtriert. Vom Filtrat mischt man 60 *g* (entsprechend 10 *g* der Probe) in einem Cassiakölbchen mit 25 *g* Wasser und 30 *g* zerriebenem Natriumchlorid (faßt das Cassiakölbchen nur 100 *ccm*, so setzt man dem Filtrat 15 *g* Wasser und 20 *g* Natriumchlorid hinzu) und setzt der Mischung, nach Lösung des größten Teiles des Natriumchlorids, 15 *g* 25%ige Salzsäure und soviel Wasser zu, daß die Flüssigkeitssäule bis etwas über den oberen Teilstrich reicht. Dann mischt man gut durch, läßt 3—4 Stdn. oder noch länger stehen und liest das Volumen des ausgeschiedenen Rohkresols ab. Die Anzahl der abgeschiedenen 0,1 *ccm* + 2 entspricht dem Kresolgehalt der Lösung in Prozenten.

Diese Art der Untersuchung gibt zusammen mit der Fettsäure- und Rohkresolbestimmung nach O. Schmatolla[1]) einen guten Überblick über die Zusammensetzung der Präparate. Auch ist die Methode auf Produkte anwendbar, deren Seifen statt aus Leinöl aus anderen Ölen, Tranen oder Fetten bereitet sind. Sie läßt sich auch mit annähernder Genauigkeit zur Untersuchung von Chlorkresolseifenlösungen verwenden, doch muß man in diesem Fall vor Zusatz der Salzsäure 5 *ccm* Benzol der Mischung hinzufügen. Die Methode versagt aber bei Gegenwart von Ricinusölfettsäuren und deren Derivaten.

Zur Untersuchung von Harzseifenlösungen mischt man 30 *g* einer 20%igen Bleiacetatlösung, 50 *g* 15%ige Natronlauge und 20 *g* Wasser mit 20 *g* der Probe, schüttelt 1 min, filtriert und bringt 60 *g* des Filtrats in ein Cassiakölbchen. Hier setzt man jedoch 20 *g* Natriumnitrat und 20 *g* 25%ige Salzetersäure hinzu, während die übrige Behandlung wie oben angegeben ausgeführt wird. W. Dehio.

Prüfung von Vorschriften des DAB VI. Einige Beiträge zur Arzneimitteluntersuchung gibt K. Handke[2]). Bei der Arsenprüfung von Calciumlactat nach dem DAB VI täuschen manche Verunreinigungen Arsen vor. Man kann hier entweder das Verfahren nach R. Dietzel und M. Siegert[3]) anwenden oder die Verunreinigungen durch 1—2maliges Umkrystallisieren aus Wasser mit Kohle entfernen. Für die Veraschung empfiehlt Handke, vor der Gehaltsbestimmung das Verfahren des Schweizer Arzneibuchs anzuwenden.

Für Magnesium peroxydatum empfiehlt Handke die Festlegung der Raumerfüllung nach der Methode des DAB VI für Calcium carbonicum praecipitatum pro usu externo, wobei 10 *g* Magnesium peroxydatum den Raum von 40 *ccm* einnehmen sollen.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **59**, 496 (1920). — [2]) Standesztg. deutsch. Apotheker **50**, 1778 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1659 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **111**, 151 (1937/38).

Zu den Normallösungen des DAB VI bemerkt E. Rupp[1]), daß die „besonders gereinigten" Urtitersubstanzen wie Natriumchlorid, Kaliumbichromat und -bicarbonat gut fortfallen können. Als Ersatz schlägt Rupp nachfolgende Lösungen vor: Für die Argentometrie löst man 8,495 *g* krystallisiertes, zerriebenes und über Calciumoxyd aufbewahrtes Silbernitrat zu 500 *ccm*. Selbstverständlich soll das Silbernitrat den Anforderungen des Arzneibuches entsprechen; auch soll noch eine Lösung von 0,5 *g* dieses Silbernitrates in 0,5 *g* Wasser bei 4—5 min langem Schütteln mit 20 *ccm* 90%igem Alkohol keine Trübung geben (Abwesenheit von Kaliumnitrat). Für die Jodometrie genügt auch die vorgeschriebene 0,1 n-Kaliumbromatlösung, welche aus über Calciumoxyd oder Calciumchlorid aufbewahrtem Salz hergestellt worden ist. Zur ex tempore-Herstellung löst man 1,393 *g* Kaliumbromat und 12,5 *g* Kaliumjodid mit 20 *g* 12,5%iger Salzsäure in Wasser zu 500 *ccm*. Für die Acidimetrie genügt ein den Anforderungen des Arzneibuches entsprechendes, zerriebenes und in einem Gefäß mit Calciumchloridstopfen aufbewahrtes Kaliumbicarbonat. Zur Natriumnitritbestimmung kann die 0,1 n-Permanganatlösung sehr gut durch die 0,1 n-Kaliumbromatlösung ersetzt werden, da 1 *ccm* davon 3,45 *mg* Natriumnitrit entspricht. Auch die 0,1 n-Lösung von Arsentrioxyd ist überflüssig, da die Gehaltsbestimmung des Quecksilberchlorids jodometrisch nach dem DAB V durch Fällung des Quecksilbers mit einer Mischung von 3 *ccm* Formalinlösung und 10 *ccm* Wasser ausgeführt werden kann. Der Verbrauch an 0,1 n-Kaliumbromatlösung soll dabei mindestens 10,4 *ccm* betragen. W. Dehio.

Über verschiedene Unterscheidungsreaktionen für Argyrol, Kollargol, Elektrargol und Protargol berichten Ch. Vaille[2]) und Gr. Constantinescu[3]). Vaille beschreibt das nachfolgende systematische Erkennungsverfahren: Man gibt von einer dem Silbergehalt nach etwa 0,07—1%igen Lösung des zu untersuchenden Präparates soviel zu einer 0,5%igen Chromtrioxydlösung hinzu, daß die Mischung ungefähr die Farbe der ursprünglichen Chromtrioxydlösung zeigt. Dann setzt man 0,5 *ccm* gesättigte Bicarbonatlösung hinzu, worauf folgende Reaktionen eintreten können: A. Die zunächst trübe Mischung klärt sich: es liegt Argyrol oder Protargol vor. B. Die zunächst klare Mischung zeigt einen Niederschlag: es handelt sich um Kollargol oder Elektrargol. Im Falle A mischt man 1 *ccm* 10%ige Thiosulfatlösung mit 9 *ccm* der Silberlösung und 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung; tritt dann eine rosa-rote Färbung ein, so handelt es sich um Protargol; keine sichtbare Farbänderung zeigt Argyrol an. Im Falle B mischt man 0,5 *ccm* der 0,5%igen Chromtrioxydlösung mit 5 *ccm* 63,6%iger Salpetersäure und 5 *ccm* der Silberlösung. Man läßt 24 Stdn. stehen; das Auftreten einer Farbänderung in Bläulich zeigt Elektrargol an, während keine Farbänderung auf Kollargol hinweist. Oder man mischt im Falle B gleiche Teile der Silberlösung und einer ge-

[1]) Pharm. Ztg. **79**, 864 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3286 (1934). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **19**, 256 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 482 (1934). — [3]) Curierul Farmac. (rum.) **4**, Nr. 9. 4 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 929 (1935).

sättigten Pikrinsäurelösung: bildet sich nach einstündigem Stehen ein Niederschlag, so ist Kollargol vorhanden; anderenfalls liegt Elektrargol vor. Vitargyl verhält sich im wesentlichen wie Argyrol.

Nach Constantinescu versetzt man 1 *ccm* einer 10%igen Natriumjodidlösung mit 2 *ccm* der zu untersuchenden Flüssigkeit, verdünnt die Mischung mit 5 *ccm* Wasser und setzt 10 Tropfen einer salpetersauren 10%igen Ammoniummolybdatlösung zu. Kollargol gibt dann dabei einen braun-ziegelroten Niederschlag, welcher bald dunkelblau wird. Die überstehende Flüssigkeit klärt sich nach dem Absetzen des Niederschlages und erscheint gleichfalls dunkelblau. Argyrol gibt bei dieser Behandlung einen braunroten flockigen Niederschlag, der nach 1 min blaugrün wird, während die Flüssigkeit gelbgrün erscheint. Protargol wiederum gibt einen flockig-gelben Niederschlag, der sich langsam absetzt, während die Flüssigkeit klar orangegelb wird. Etwas anders erscheinende Färbungen erhält man, wenn man Natriumchlorid oder Natriumbromid anwendet, jedoch erscheinen auch hier deutlich unterscheidbare Färbungen. Elektrargol unterscheidet sich von Kollargol dadurch, daß seine Lösung nach Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure unverändert bleibt, während Kollargol dabei einen braunroten Niederschlag ausscheidet. Setzt man noch Kaliumpersulfat hinzu, so wird dieser Kollargolniederschlag violett und löst sich auf, die braune Elektrargollösung dagegen klärt sich und wird gelb. In der Arbeit werden auch noch weitere Identifizierungsreaktionen angegeben. W. Dehio.

Charakteristische krystallinische Niederschläge des als „Psicain neu" in den Handel gebrachten Präparates beschreibt L. Rosenthaler[1]). Gleichzeitig werden einige Unterscheidungsmerkmale vom Psicain und Cocain angegeben. Vom Psicain unterscheidet sich das „Psicain neu" dadurch, daß ersteres mit festem Quecksilberchlorid und mit 10%iger Goldchloridlösung amorphe und mit Natriumperchlorat anders geformte, krystallinische Niederschläge zeigt. Cocain wiederum gibt mit Trinitroresorcin und Kaliumpermanganat krystallinische Niederschläge, während „Psicain neu" mit diesen Reagenzien nur amorphe Niederschläge bildet. Auf die Mikrophotogramme der Niederschläge, die „Psicain neu" mit verschiedenen Reagenzien bildet, sei hier hingewiesen. W. Dehio.

[1]) Pharm. Acta Helv. **9**, 59 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1502 (1934).

Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode. IV[1]).

Von

L. Szebellédy und Z. Somogyi.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Pázmány-Péter-Universität, Budapest.
(Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 26. Februar 1938.]

Die Rhodanbestimmung.

Die Titerbestimmung der 0,1 n-Kaliumrhodanidlösung.

Die bromometrische Bestimmung des Rhodans wird nach F. P. Treadwell und C. Mayr[2]) folgendermaßen ausgeführt:

Man bringt zu der zu untersuchenden Rhodanlösung in salzsaurem Medium einen erheblichen Überschuß von Bromid-Bromatlösung; nach vollendeter Reaktion wird der Überschuß an Brom jodometrisch gemessen.

Der Vorgang ist durch die Gleichung gegeben:

$$HSCN + 3\,Br_2 + 4\,H_2O = H_2SO_4 + HCN + 6\,HBr.$$

Der Rhodanschwefel wird demnach zu Sulfat oxydiert und die CN-Gruppe liefert Cyanwasserstoff. Die zur Oxydation nötige Brommenge wird von der Bromid-Bromatlösung geliefert.

Es ist aber auch die elektrolytische Darstellung des Broms aus einer Bromidlösung möglich. Bei entsprechend gewählten Versuchsverhältnissen wird die abgeschiedene Brommenge der verbrauchten Strommenge äquivalent sein.

Da die Rhodanbestimmung nach Treadwell und Mayr in salzsaurer Lösung geschieht, wird es zweckmäßig sein, die elektrolytische Bromdarstellung aus Bromidlösung in salzsaurer Lösung und gleichzeitig die diese begleitenden Anoden- und Kathodenvorgänge zu untersuchen.

Bei der Elektrolyse einer salzsauren Kaliumbromidlösung wird an indifferenten Elektroden zuerst die Verbindung mit der niedrigsten Zersetzungsspannung — der Bromwasserstoff — zersetzt; an der Kathode entwickelt sich also in bekannter Weise Wasserstoff, an der Anode wird sich nach der Gleichung

$$2\,Br' = Br_2 + 2\,\ominus$$

Brom abscheiden.

---

[1]) Die Mitteilungen I, II und III finden sich in dieser Ztschrft. **112**, 313–336 (1938). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **92**, 127 (1915); vergl. diese Ztschrft. **56**, 55 (1917).

Von den gebildeten Stoffen ist der Wasserstoff im Elektrolyten nur in ganz geringem Maße löslich; der größte Teil entweicht. Das Brom verbleibt aber zum größten Teil in der Lösung und entweicht nur teilweise infolge seiner Tension bei langer Dauer der Elektrolyse. In kleinen Mengen wird es auch von dem entweichenden Wasserstoff mitgerissen.

Wird im Fall einer Elektrolyse der salzsauren Bromidlösung ein Rhodansalz zugefügt, so wird das an der Anode gebildete Brom entsprechend der Oxydationsgleichung sogleich mit dem Rhodansalz in Reaktion treten und die Farbe des Broms wird erst bemerkbar, wenn durch die Elektrolyse die dem Rhodansalz äquivalente Menge Brom bereits entstanden ist.

Unter Anwendung eines entsprechenden Indikators wird mittels des in den Stromkreis geschalteten Coulometers die dem erzeugten Brom äquivalente Silbermenge bestimmt und auf diesem Wege der Rhodangehalt der Lösung ermittelt.

Das zu bestimmende Rhodansalz bleibt während der Elektrolyse unverändert, tritt jedoch mit dem durch den Strom abgeschiedenen Brom in Reaktion. Die Rhodanbestimmung mittels der coulometrischen Methode gehört daher im Gegensatz zu den coulometrischen Salzsäure- und Schwefelsäure-Bestimmungen der zweiten Hauptgruppe der Meßmethode an[1]).

Denn die Grundreaktion für die Rhodanbestimmung liefert der Anodenvorgang, d. h. die Oxydationsreaktion der nach Treadwell und Mayr durchgeführten Bestimmungsmethode.

Die Anwendung von Indikatoren zur Feststellung des Endpunktes der Reaktion ist hier, wie die angestellten Versuche gezeigt haben, nicht möglich, da die organischen Indikatoren, d. h. Farbstoffe, von dem überschüssigen freien Brom zerstört werden unter erheblichen Bromverlusten. Genauer und befriedigender sind die Resultate, wenn der Endpunkt durch die an der Anode von der kleinen Menge des bereits überschüssigen Broms hervorgerufene Gelbfärbung festgelegt wird. Der Endpunkt der Elektrolyse ist demnach durch den Vergleich der Farbe der Elektrolytflüssigkeit mit der des destillierten Wassers scharf zu beobachten.

Wenn der Endpunkt der Grundreaktion durch die vom überschüssigen Brom hervorgerufene Gelbfärbung der Lösung erkannt wird, muß im allgemeinen bei coulometrischen Bestimmungen der Bromüberschuß auf jodometrischem Wege unter Anwendung von Stärkelösung mit 0,1 n- oder 0,01 n-Thiosulfatlösung bestimmt und die diesem äquivalente Silbermenge von der im Coulometer abgeschiedenen abgezogen werden. Jedem Kubikzentimeter der 0,01 n-Thiosulfatlösung entspricht 1 *mg* Silber; der

[1]) S. Mitteilung I, S. 316.

Tabelle I.

Stromspannung: 4,4 Volt; Stromstärke: 0,6 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen des Elektrolyten: 120 *ccm*; Lösung wird mit einem Kohlendioxydstrom gerührt.

Elektrolyt HCl-Gehalt %	Elektrolyt Temperatur °C	Einwage 0,1 n-KSCN-Lösung *g*	0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	*g* ausgeschiedenes Silber Coulometer	*g* ausgeschiedenes Silber Mittelwert	Titer 0,1 n-KSCN-Lösung
5	60—65	5,015	0,5	I 0,3112 / II 0,3114	0,3113	0,9575
5	40—45	4,985	1,0	I 0,3132 / II 0,3134	0,3133	0,9678
5	20—25	5,030	0,6	I 0,3192 / II 0,3194	0,3193	0,9789
5	0 –5	5,040	0,8	I 0,3264 / II 0,3264	0,3264	0,9981
10	40—45	4,960	0,8	I 0,3124 / II 0,3126	0,3125	0,9709
10	20 25	5,005	0,5	I 0,3186 / II 0,3184	0,3185	0,9816
10	**0—5**	**5,125**	1,0	I 0,3348 / II 0,3348	0,3348	**1,0063**
10	**0—5**	**10,420**	0,4	I 0,6792 / II 0,6792	0,6792	**1,0064**
10	**0 –5**	**12,035**	0,5	I 0,7846 / II 0,7844	0,7845	**1,0064**
10	0—5	15,065	0,8	I 0,9808 / II 0,9810	0,9809	1,0051
20	40—45	5,135	1,0	I 0,3240 / II 0,3242	0,3241	0,9721
20	20 –25	4,950	0,8	I 0,3160 / II 0,3160	0,3160	0,9838
20	**0 –5**	**5,235**	0,8	I 0,3420 / II 0,3418	0,3419	**1,0066**
20	**0—5**	**10,670**	1,2	I 0,6962 / II 0,6962	0,6962	**1,0063**
20	0—5	12,260	0,6	I 0,7990 / II 0,7990	0,7990	1,0061
20	0—5	14,985	0,8	I 0,9744 / II 0,9746	0,9745	1,0039

Faktor dieser Thiosulfatlösung kann vernachlässigt werden, da die verbrauchte Menge gering ist[1]).

Der quantitative Verlauf der Grundreaktion wird vom Salzsäuregehalt und von der Temperatur der Lösung, ferner bei der Elektrolyse von Lösungen mit hohem Rhodangehalt auch von der Konzentration des infolge der Reaktion gebildeten Cyanwasserstoffes beeinflußt.

Die Versuchsergebnisse der orientierenden Versuche zur Bestimmung der entsprechenden Salzsäure-Konzentration, der Temperatur und der maximalen Rhodaneinwage sind in Tabelle I, S. 387 zusammengefaßt.

Zu Vergleichszwecken wurde der Titer der 0,1 n-Kaliumrhodanid-Lösung auch titrimetrisch mittels einer 0,1 n-Silberlösung bestimmt[2]). Der Titer der angewendeten 0,1 n-Silberlösung wurde auf elektrogravimetrischem Wege ermittelt[3]), er betrug = 0,9861.

Die Ergebnisse der titrimetrischen Bestimmungen sind folgende:

Tabelle II.

Einwage 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung *g*	Verbraucht 0,1 n-KSCN-Lösung *g*	Titer 0,1 n-KSCN-Lösung
49,030	48,022	1,0068
49,812	48,780	1,0070
50,062	49,041	1,0066
51,126	50,074	1,0068
50,087	49,065	1,0066
50,519	49,480	1,0068

Titer der 0,1 n-Lösung: 1,0068.

Als Ergebnis der Versuche nach dem Vergleich mit den titrimetrisch gefundenen Werten kann festgestellt werden, daß der Salzsäuregehalt der Lösung zwischen 10 und 20% liegen und die Temperatur zwischen 0 und 5° C betragen soll. Das Elektrolysiergefäß muß also in ein mit Eiswasser gefülltes Glasgefäß gestellt werden. Die Einwage des Rhodansalzes für je eine Bestimmung soll nicht höher sein als, in 0,1 m-Lösung ausgedrückt, 12 *g*.

Um den Cyanwasserstoffgehalt zu verringern, wird durch eine dünn ausgezogene Glasröhre Kohlensäuregas in die Lösung geleitet, die auch gleichzeitig das Rühren der Lösung besorgt. Versuche, die ohne Rühren angestellt wurden, ergaben um 0,5—0,8% zu niedrige Resultate.

[1]) Mit Bezug darauf, daß unsere Maßlösungen auch ohne Anwendung des Titers auf ± 0,5% genau sind. — [2]) I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl., II, S. 234 (1931). — [3]) W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II, S. 205 (1936).

Als Stromquelle kann man mit Rücksicht auf die verhältnismäßig niedrige Zersetzungsspannung des Bromwasserstoffs ein oder zwei hintereinander, oder auch zwei parallel geschaltete Bleiakkumulatorenzellen nehmen. Die Stromstärke wird zweckmäßig auf 0,3—0,6 Amp. eingestellt. Die während der Elektrolyse verbrauchte Strommenge wird auch in der geschilderten Weise mit dem Coulometer bestimmt.

Die praktische Ausführung der Rhodanbestimmung mittels der coulometrischen Meßmethode ist folgende: Nach der Vorbereitung der Coulometer wird in einem 150 *ccm*-Becherglas mittels einer Wägebürette die zu bestimmende Menge der Rhodansalzlösung unter Berücksichtigung der oben angegebenen Höchstgrenze abgemessen, mit 40 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und mit Wasser auf 120 *ccm* aufgefüllt; in dieser Lösung wird 1 *g* Kaliumbromid gelöst. Das durch Klemmen entsprechend befestigte Elektrolysiergefäß wird in ein größeres, mit Eiswasser gefülltes Glasgefäß gestellt; die als Kathode dienende Platinspirale und die als Anode dienende Platinnetzelektrode sowie die Gaseinleitungsröhre werden in die Lösung eingehängt; dann wird durch Einleiten des Kohlensäuregases das Rühren begonnen und der Strom nach entsprechender Regulierung eingeschaltet. Sobald die farblose Lösung eine Gelbfärbung zeigt, wird

Tabelle III.

Stromspannung: 4,4 Volt; Stromstärke: 0,4 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen des Elektrolyten: 120 *ccm*; Temperatur des Elektrolyten: 0—5° C.

Eingewogen 0,1 n-KSCN-Lösung *g*	0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	*g* abgeschiedenes Silber		0,1 n-KSCN-Lösung
		Coulometer	Mittelwert	Faktor
5,150	0,8	I 0,3364 II 0,3364	0,3364	1,0067
5,020	1,0	I 0,3280 II 0,3282	0,3281	1,0067
5,180	1,0	I 0,3384 II 0,3386	0,3385	1,0066
4,980	1,4	I 0,3260 II 0,3258	0,3259	1,0067
5,010	1,0	I 0,3274 II 0,3274	0,3274	1,0065
4,765	0,9	I 0,3114 II 0,3112	0,3113	1,0064

Titer der 0,1 n-KSCN-Lösung: 1,0066.

der Stromkreis unterbrochen; man bestimmt danach die im Coulometer abgeschiedene Silbermenge in gewohnter Weise. Die elektrolysierte Lösung wird in einen größeren Kolben gefüllt, mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, mit 1 *g* Kaliumjodid versetzt und die ausgeschiedene Jodmenge mit Stärkelösung und 0,01 n-Thiosulfatlösung ermittelt.

Der Grundreaktion gemäß ist das Äquivalentgewicht des Rhodanids gleich dem sechsten Teil des Molekulargewichtes. Die der zur Rücktitration verbrauchten Thiosulfatlösung äquivalente Silbermenge wird von der im Coulometer abgeschiedenen Silbermenge abgezogen.

Die Ergebnisse der Titerbestimmungen der 0,1 n-Kaliumrhodanidlösung sind in den Tabellen III (S. 389) und IV enthalten.

Tabelle IV.

Stromspannung: 4,4 Volt; Stromstärke: 0,4 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen des Elektrolyten: 120 *ccm*; Temperatur des Elektrolyten: 0—5° C.

Eingewogen 0,1 n-KSCN-Lösung *g*	0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	*g* abgeschiedenes Silber: Coulometer	*g* abgeschiedenes Silber: Mittelwert	Titer 0,1 n-KSCN-Lösung
10,120	1,0	I 0,6602 II 0,6604	0,6603	1,0065
9,980	1,2	I 0,6514 II 0,6514	0,6514	1,0065
10,085	0,9	I 0,6578 II 0,6582	0,6580	1,0066
10,090	1,4	I 0,6588 II 0,6588	0,6588	1,0066
10,220	0,8	I 0,6666 II 0,6666	0,6666	1,0065
10,135	0,8	I 0,6612 II 0,6612	0,6612	1,0067

Titer der 0,1 n-KSCN-Lösung: 1,0066.

Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode. V.

Von

L. Szebellédy und Z. Somogyi.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Pázmány-Péter-Universität, Budapest. (Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 26. Februar 1938.]

Die Hydrazinbestimmung.

Ein bromometrisches Verfahren zur Bestimmung des Hydrazins haben A. Kurtenacker und J. Wagner[1]) ausgearbeitet. Die Methode beruht darauf, daß die Hydrazinlösung mit Bromid und konzentrierter (20%iger) Salzsäure versetzt und bei einer Temperatur von 60° C mit Bromatlösung unter Anwendung von Indigo als Indikator auf Farblos titriert wird. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$3\,N_2H_4 + 2\,HBrO_3 = 2\,HBr + 3\,N_2 + 6\,H_2O.$$

Der durch die Oxydation des Hydrazins entstandene Stickstoff entweicht.

Das zur Oxydation erforderliche Brom kann auch auf elektrolytischem Wege genau wie bei der coulometrischen Rhodanbestimmung dargestellt werden. Der Prozeß der Bildung des Broms in einer salzsauren Bromidlösung mittels Elektrolyse wird einerseits weder von der zugefügten Hydrazinlösung noch von dem durch deren Oxydation mit Brom gebildeten Stickstoff gestört; anderseits wird der Oxydationsprozeß des Hydrazins durch Brom bei einer gleichzeitigen Gegenwart von Hydrazin, Salzsäure und Bromid während der Elektrolyse auch von dem kathodisch entladenen Wasserstoff nicht beeinflußt. Der durch die angeführte Gleichung gegebene Vorgang kann demnach bei entsprechend gewählten Versuchsbedingungen als Grundreaktion für die coulometrische Hydrazinbestimmung dienen:

$$N_2H_4 + 2\,Br_2 = 4\,HBr + N_2.$$

Während der Elektrolyse der salzsauren, mit Hydrazin versetzten Bromidlösung unter Anwendung von indifferenten Elektroden wird an der Kathode Wasserstoff gebildet; das an der Anode ausgeschiedene Brom tritt mit dem Hydrazin in Reaktion und infolgedessen entweicht an der Anode Stickstoffgas. Beide Gase entweichen zum größten Teil aus der Lösung.

Der Endpunkt der Elektrolyse, d. h. das Ende der Reaktion, wird durch die Gelbfärbung von gebildetem freien Brom angezeigt, das nach Abscheidung des dem Hydrazin äquivalenten und zur Oxydation verbrauchten Broms auftritt.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **120**, 261 (1922); vergl. diese Ztschrft. **62**, 57 (1923).

Der quantitative Verlauf der Grundreaktion wird von dem Salzsäuregehalt und der Temperatur der Lösung beeinflußt.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben folgendes:

Tabelle I.

Stromspannung 4,4 Volt; Stromstärke 0,4 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen der elektrolysierten Lösung: 120 *ccm*.

Elektrolyt HCl-Gehalt %	Elektrolyt Temperatur °C	Einwage $N_2H_4.H_2SO_4$ *g*	0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	*g* abgeschiedenes Silber Coulometer	*g* abgeschiedenes Silber Mittelwert	$N_2H_4.H_2SO_4$-Gehalt %
5	20—25	0,1166	Der Verlauf der Reaktion ist zu langsam.			
10	40—45	0,1524				
20	40—45	0,2040				
25	40—45	0,2118				

Tabelle II.

Elektrolyt HCl-Gehalt %	Elektrolyt Temperatur °C	Einwage $N_2H_4.H_2SO_4$ *g*	0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	*g* abgeschiedenes Silber Coulometer	*g* abgeschiedenes Silber Mittelwert	$N_2H_4.H_2SO_4$-Gehalt %
5	60—65	0,1026	1,2	I 0,3372 II 0,3372	0,3372	98,76
5	60—65	0,2114	1,0	I 0,6928 II 0,6926	0,6927	98,67
10	60—65	0,2042	0,8	I 0,6702 II 0,6702	0,6702	98,85
10	60—65	0,2508	1,0	I 0,8234 II 0,8234	0,8234	98,88
15	60—65	0,3014	0,6	I 0,9886 II 0,9888	0,9887	98,86
20	60—65	0,3108	0,8	I 1,0198 II 1,0198	1,0198	98,87

Das Hydrazinsulfat wurde auf seine prozentuale Zusammensetzung auch mittels der bromometrischen Methode von A. Kurtenacker untersucht. Statt Indigo als Indikator anzuwenden, wurde jedoch der Endpunkt der Reaktion durch die geringe Menge des freiwerdenden Broms angezeigt. Die überschüssige kleine freie Brommenge wurde mit 0,01 n-Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitriert und die dem ermittelten Brom äquivalente 0,1 n-Kaliumbromatlösung von der für die Bestimmung verbrauchten Menge der 0,1 n-Kaliumbromatlösung abgezogen. Der Titer

der aus dem entsprechend vorbereitetem Kaliumbromat als Ursubstanz hergestellten 0,1 n-Kaliumbromatlösung ist 1,0004. Die Ergebnisse der bromometrischen Bestimmungen sind folgende:

Tabelle III.

Eingewogen $N_2H_4.H_2SO_4$	Verbraucht 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung	0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	$N_2H_4.H_2SO_4$-Gehalt
g	*g*	*ccm*	%
0,3088	94,300	4,6	98,90
0,3067	93,340	1,0	98,94
0,3100	94,270	0,8	98,88
0,3066	93,280	1,0	98,91
0,3057	92,980	1,2	98,86
0,3042	92,570	1,2	98,91

$N_2H_4.H_2SO_4$-Gehalt 98,90 %.

Der Vergleich der titrimetrischen Ergebnisse mit denen der orientierenden Versuchsreihe ergibt, daß die günstigste Salzsäurekonzentration zwischen 10—20%, die günstigste Temperatur zwischen 60 und 65° liegt. Die Lösung wird mit einem Bunsenbrenner erwärmt und mittels einer im allgemeinen Teil besprochenen kleinen elektrischen Heizplatte zur Verhinderung der Abkühlung während der Elektrolyse (bei Elektrolysen von langer Dauer) bei konstanter Temperatur erhalten. Da während der Elektrolyse an den Elektroden primär dieselben Stoffe abgeschieden werden wie im Falle der coulometrischen Rhodanbestimmung, sind für die Wahl der Stromstärke und Stromspannung dieselben Gesichtspunkte maßgebend. Die verbrauchte Strommenge wird in bekannter Weise mittels des Coulometers bestimmt.

Die praktische Durchführung der coulometrischen Hydrazinbestimmung geschieht folgendermaßen: Nach Vorbereitung der Coulometer und Schaltung der Meßvorrichtung fügt man dem in ein 150 *ccm*-Becherglas eingewogenen Hydrazinsalz bezw. der Hydrazinsalz-Lösung 1—2 *g* Kaliumbromid, dann 25 *ccm* konz. Salzsäure zu und füllt auf 120 *ccm* auf. Diese Lösung wird mit dem Bunsenbrenner auf 60—65° C erwärmt und das Becherglas zwischen den Klemmschrauben des elektroanalytischen Stativs auf die elektrische Heizplatte gestellt. Nach dem Einhängen der Spiralkathode und Netzanode in die Lösung wird der Motor zum Rühren des Elektrolyten angelassen und nach dem Schließen des Stromkreises die Stromstärke entsprechend reguliert. Sobald die Reaktion quantitativ verlaufen und die Gelbfärbung durch die Bildung freien Broms zu erkennen ist, wird der Stromkreis unterbrochen und das im Coulometer abgeschiedene Silber gewogen. Die elektrolysierte Lösung wird in einen

Tabelle IV.

Stromspannung: 4,4 Volt; Stromstärke: 0,4 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen der elektrolysierten Lösung: 120 *ccm*; Temperatur der elektrolysierten Lösung: 60—65° C.

Einwage $N_2H_4.H_2SO_4$	0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	*g* abgeschiedenes Silber		$N_2H_4.H_2SO_4$-Gehalt
g	*ccm*	Coulometer	Mittelwert	%
0,1506	0,8	I 0,4946	0,4947	98,90
		II 0,4948		
0,1522	1,0	I 0,5002	0,5000	98,87
		II 0,4998		
0,1515	0,8	I 0,4974	0,4974	98,85
		II 0,4974		
0,1527	0,6	I 0,5012	0,5012	98,86
		II 0,5012		
0,1498	1,2	I 0,4924	0,4924	98,88
		II 0,4924		
0,1532	0,9	I 0,5032	0,5031	98,85
		II 0,5030		

$N_2H_4.H_2SO_4$-Gehalt 98,87%.

Tabelle V.

Stromspannung: 4,4 Volt; Stromstärke: 0,6 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen der elektrolysierten Lösung: 120 *ccm*; Temperatur der elektrolysierten Lösung: 60—65° C.

Einwage $N_2H_4.H_2SO_4$	0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	*g* abgeschiedenes Silber		$N_2H_4.H_2SO_4$-Gehalt
g	*ccm*	Coulometer	Mittelwert	%
0,2982	1,2	I 0,9786	0,9787	98,85
		II 0,9788		
0,3048	0,6	I 0,9998	0,9997	98,85
		II 0,9996		
0,2942	0,6	I 0,9650	0,9650	98,85
		II 0,9650		
0,3068	0,8	I 1,0066	1,0066	98,86
		II 1,0066		
0,3042	1,0	I 0,9982	0,9984	98,87
		II 0,9986		
0,3010	1,2	I 0,9882	0,9883	98,89
		II 0,9884		

$N_2H_4.H_2SO_4$-Gehalt 98,86%.

Kolben gefüllt, mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur und Hinzugabe von 1 *g* Kaliumjodid das freie Brom mit einer 0,01 n-Thiosulfatlösung und Stärke als Indikator jodometrisch bestimmt. Die der Brommenge, die die Rolle des Indikators gespielt hat, äquivalente Silbermenge wird von dem im Coulometer abgeschiedenen Silber abgezogen.

Der Grundreaktion gemäß ist das Äquivalentgewicht des Hydrazins gleich dem vierten Teil des Molargewichtes. Mit den in den Tabellen IV und V (S. 394) mitgeteilten Versuchen wurde die prozentuale Zusammensetzung des Hydrazinsulfates ermittelt. Das Hydrazinsulfat wurde vor den Bestimmungen fein pulverisiert und im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode. VI.

Von

L. Szebellédy und Z. Somogyi.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Pázmány-Péter-Universität, Budapest.
(Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 26. Februar 1938.]

Die Natriumhydroxyd-Bestimmung.

Die Titerbestimmung der 0,1 n-Natriumhydroxyd-Lösung.

Die Neutralisation der Natronlauge auf elektrolytischem Wege muß auf dem Umweg über die Oxydation der Bisulfite zu Bisulfaten vorgenommen werden.

Die Grundreaktionen der bromometrischen Sulfit- bezw. Bisulfit-Bestimmungen sind die folgenden:

$$SO_3'' + O = SO_4'',$$
$$HSO_3' + O = HSO_4'.$$

Der zu bestimmenden Lösung fügt man Bromid und Salzsäure und dann im Überschuß Bromatlösung zu und ermittelt nach dem Ablauf der Reaktion den Bromüberschuß jodometrisch[1]).

Die Brommenge, die zur Oxydation im Verlauf der Bestimmungen nötig ist, kann durch Elektrolyse einer Bromidlösung freigemacht werden. Wird also eine Kaliumbisulfit enthaltende Kaliumbromidlösung der Elektrolyse unterworfen, so wird infolge der oxydierenden Wirkung des Broms folgende Reaktion vor sich gehen:

$$KHSO_3 + O = KHSO_4.$$

Setzt man der zu elektrolysierenden Lösung auch Natronlauge zu, so

[1]) I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl., II, S. 383 (1931).

wird diese mit dem gebildeten Kaliumbisulfat wie folgt in Reaktion treten:

$$KHSO_4 + NaOH = KNaSO_4 + HOH.$$

Wird eine Lösung, die Natronlauge, Bisulfit und Bromid enthält, unter Anwendung von indifferenten Elektroden der Elektrolyse unterworfen, so wird der Elektrolyt so lange alkalisch reagieren, bis die der Natronlauge äquivalente Menge Bisulfat durch die Oxydation von Bisulfit erzeugt worden ist. Setzt man die Elektrolyse weiter fort, so wird die Lösung infolge des im Überschuß auftretenden Kaliumbisulfates sauer reagieren und der Endpunkt der Reaktion bezw. der Elektrolyse unter Anwendung eines Säure-Basen-Indikators ermittelt werden können. Bei diesen Bestimmungen wurde als Indikator eine gesättigte wäßrige Lösung von Bromkresolgrün angewendet.

Die Voraussetzung für den quantitativen Verlauf der Reaktion ist, daß die dem Elektrolyten zugefügte Kaliumbisulfitlösung frei von Kaliumbisulfat ist und nicht sauer reagiert. Da die Oxydation von Bisulfit zu Bisulfat bereits durch Luftsauerstoff hervorgerufen wird, muß das Kaliumbisulfit in destilliertem Wasser, aus dem die gelöste Luft durch Wasserstoff oder durch den aus einer Gasbombe entnommenen Stickstoff verdrängt worden ist, gelöst werden[1]).

Aus ähnlichen Gründen wird auch in der zur Elektrolyse vorbereiteten, eingewogenen Natriumhydroxydlösung die Luft vor der Hinzugabe der Bisulfitlösung verdrängt und das Rühren des Elektrolyten muß während der Elektrolyse durch einen sauerstoffreien, neutralen Gasstrom erfolgen.

Diese störenden Einflüsse können jedoch bei der längeren Dauer der Elektrolyse nicht vollkommen behoben werden. Auf Grund des Vergleiches der Ergebnisse der coulometrischen orientierenden Versuche mit denen der titrimetrischen Bestimmungen konnte festgestellt werden, daß die maximale Einwage der Natronlauge, ausgedrückt in 0,1 n-Natronlauge, 15 *g* betragen soll. Diese Versuche ließen auch erkennen, daß das Rühren mit Stickstoff- oder Wasserstoffgas notwendig ist.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Tab. I, S. 397 angegeben.

Der Titer der mit der coulometrischen Meßmethode untersuchten 0,1 n-Natronlauge wurde auch titrimetrisch bestimmt. Der Titer der als Maßlösung angewendeten 0,1 n-Salzsäure war 1,0139. Der Endpunkt der Reaktion wurde mittels einer Vergleichslösung bestimmt, die einen der während der Reaktion entstandenen Natriumchloridmenge entsprechenden Gehalt an Chlornatrium und Bromkresolgrün als Indikator aufweist. Die zur Farbeinstellung verbrauchte Menge der 0,1 n-Salzsäure wurde von der während der Titration verbrauchten Menge abgezogen.

[1]) Bei Anwendung von Stickstoffgas wird der Gasstrom zur Entfernung eines etwaigen Sauerstoffgehaltes erst mit alkalischer Pyrogallol-Lösung und dann mit destilliertem Wasser gewaschen.

Tabelle I

Stromspannung: 4,4 Volt; Stromstärke: 0,4 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen der elektrolysierten Lösung: 110 *ccm*; Temperatur der Lösung: 20—25° C.

	Einwage 0,1 n-NaOH-Lösung *g*	Korr.-Wert NaOH *g*	*g* abgeschiedenes Silber		Titer der 0,1 n-NaOH-Lösu .
			Coulometer	Mittelwert	
Ohne Gas-Rührung	5,375	0,16	I 0,1104 II 0,1104	0,1104	0,9812
	9,985	0,22	I 0,2028 II 0,2026	0,2027	0,9621
	12,060	0,18	I 0,2452 II 0,2454	0,2453	0,9570
	15,135	0,26	I 0,3026 II 0,3026	0,3026	0,9428
Mit Gas-Rührung	5,130	0,12	I 0,1070 II 0,1072	0,1071	0,9908
	10,365	0,08	I 0,2200 II 0,2198	0,2199	0,9910
	12,265	0,10	I 0,2602 II 0,2600	0,2601	0,9910
	15,425	0,14	I 0,3266 II 0,3266	0,3266	0,9903
	20,060	0,12	I 0,4256 II 0,4256	0,4256	0,9892

Die Ergebnisse der S. 396 (letzter Absatz) beschriebenen Bestimmungen sind folgende:

Tabelle II.

Einwage 0,1 n-NaOH-Lösung *g*	Verbraucht 0,1 n-Salzsäure *g*	Korr.-Wert HCl *g*	Titer der 0,1 n-NaOH-Lösung
25,970	25,410	0,04	0,9905
26,580	26,010	0,04	0,9907
25,820	25,260	0,04	0,9904
26,410	25,840	0,04	0,9905
25,840	25,280	0,04	0,9904
25,610	25,060	0,04	0,9906

Titer der 0,1 n-NaOH-Lösung: 0,9905.

Die Bisulfitlösung wird folgendermaßen hergestellt: Man füllt in einen mittelgroßen Kolben 40 *ccm* Wasser, verdrängt die Luft daraus mit Stickstoffgas und löst, ohne die Gaszufuhr abzubrechen, 2 *g* Kaliumbisulfit

in der Flüssigkeit. Die in diesem Salz immer vorhandene kleine Menge Kaliumbisulfat wird unter Benutzung von Bromkresolgrün als Indikator mit einigen Tropfen 0,1 n-Natronlauge neutralisiert. Der Kolben mit der Bisulfitlösung wird verschlossen und die Lösung möglichst bald verwendet.

Der Endpunkt der Elektrolyse wird mittels einer Vergleichslösung bestimmt, die aus den am Ende der Elektrolyse vorhandenen Stoffen bei Berücksichtigung der entsprechenden Mengenverhältnisse und unter Zusatz der entsprechenden Menge Indikatorlösung hergestellt wird. Die Umschlagfarbe wird mit einigen Tropfen der zu bestimmenden Natriumhydroxydlösung eingestellt. Die dabei verbrauchte Menge dieser Natriumhydroxydlösung wird von der eingewogenen Natronlauge abgezogen.

Als Stromquelle werden zwei bis drei hintereinandergeschaltete Akkumulatorenzellen angewendet. Die Bestimmung der verbrauchten Strommenge wird auf gewohnte Art mit Coulometern vorgenommen.

Die praktische Ausführung der Bestimmung ist folgende: Nach der Vorbereitung der Coulometer wird die Meßvorrichtung zusammengestellt, die Spiralelektrode als Kathode und die Netzelektrode als Anode angeschaltet. In das 150 *ccm*-Becherglas wägt man die zu bestimmende Natronlauge unter Berücksichtigung der oberen Grenze der Einwage ein, verdünnt mit Wasser auf 100 *ccm*, löst in der Flüssigkeit 2 *g* Kaliumbromid, leitet zur Verdrängung der Luft 10 min einen Strom von Stickstoff hindurch und fügt zuletzt 10 *ccm* der auf die beschriebene Weise dargestellten Kaliumbisulfitlösung zu.

Vor Beginn der Elektrolyse wird die Vergleichslösung hergestellt. In einem 150 *ccm*-Becherglas werden in Wasser 2 *g* Kaliumbromid und eine dem eingewogenen Natriumhydroxyd entsprechende Menge Natriumsulfat gelöst; die Lösung füllt man auf 100 *ccm* auf. Dann leitet man 10 min lang durch die Lösung Stickstoffgas, fügt von der vorbereiteten Bisulfitlösung 10 *ccm* und von der Indikatorlösung 2 *ccm* hinzu und stellt die Farbe mit einer gemessenen Menge der zu bestimmenden Natronlauge auf den Umschlag ein.

Nach dem Einhängen der Elektroden in die Lösung wird das Durchleiten des Gasstromes fortgesetzt, der Strom eingeschaltet und reguliert. Erst 5 min vor Beendigung der Elektrolyse werden 2 *ccm* von dem Indikator hinzugefügt, um eine etwaige Oxydation zu verhindern. Die Dauer der Elektrolyse bei einer bestimmten Stromstärke kann mittels eines orientierenden Versuches ermittelt oder im Falle der Bestimmung des Natriumhydroxydgehalts bezw. der Titerbestimmung einer 0,1 n-Natronlauge aus der angeführten, bei den Salzsäure- und Schwefelsäurebestimmungen besprochenen Tabelle rechnerisch ermittelt werden.

Die Feststellung des Endpunktes der Elektrolyse geschieht auf die bei der Salzsäurebestimmung besprochene Art. Nach Unterbrechung des Stromkreises wird die dem eingewogenen Natriumhydroxyd äquivalente Silbermenge bestimmt.

In den folgenden Versuchsreihen wurde mittels der coulometrischen Meßmethode der Titer einer 0,1 n-Natriumhydroxydlösung ermittelt:

Tabelle III.

Stromspannung: 4,4 Volt; Stromstärke: 0,4 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen der elekrolysierten Lösung: 110 *ccm*; Temperatur der Lösung: 20—25° C.

Eingewogen 0,1 n-NaOH-Lösung *g*	Korr.-Wert NaOH *g*	*g* abgeschiedenes Silber		Titer der 0,1 n-NaOH-Lösung
		Coulometer	Mittelwert	
6,125	0,210	I 0,1266	0,1265	0,9912
		II 0,1264		
6,230	0,210	I 0,1286	0,1287	0,9909
		II 0,1288		
6,385	0,210	I 0,1320	0,1320	0,9907
		II 0,1320		
6,420	0,210	I 0,1328	0,1328	0,9912
		II 0,1328		
6,310	0,185	I 0,1310	0,1310	0,9913
		II 0,1310		
6,625	0,185	I 0,1378	0,1377	0,9910
		II 0,1376		

Titer der 0,1 n-NaOH-Lösung 0,9911.

Tabelle IV.

Stromspannung: 6,6 Volt; Stromstärke: 0,6 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen der elektrolysierten Lösung: 110 *ccm*; Temperatur der elektrolysierten Lösung 20—25° C.

Einwage 0,1 n-NaOH-Lösung *g*	Korr.-Wert NaOH *g*	*g* abgeschiedenes Silber		Titer der 0,1 n-NaOH-Lösung
		Coulometer	Mittelwert	
12,670	0,20	I 0,2666	0,2667	0,9912
		II 0,2668		
12,570	0,07	I 0,2672	0,2673	0,9911
		II 0,2674		
12,530	0,04	I 0,2670	0,2670	0,9908
		II 0,2670		
12,490	0,30	I 0,2608	0,2607	0,9912
		II 0,2606		
12,600	0,12	I 0,2668	0,2668	0,9909
		II 0,2668		
12,640	0,12	I 0,2676	0,2677	0,9910
		II 0,2678		

Titer der 0,1 n-NaOH-Lösung 0,9910.

Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode. VII.

Von

L. Szebellédy und Z. Somogyi.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Pázmány-Péter-Universität, Budapest. (Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 26. Februar 1938.]

Die Hydroxylaminbestimmung.

Bei der Bestimmung von Hydroxylamin nach A. Kurtenacker und J. Wagner[1]) auf bromometrischem Wege wird der zu untersuchenden Lösung Bromatlösung in großem Überschuß zugefügt und nach starkem Ansäuern der Bromüberschuß jodometrisch bestimmt. Die Oxydation des Hydroxylamins wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$NH_2OH + 3\,Br_2 + 2\,H_2O = HNO_3 + 6\,HBr.$$

Diese Gleichung kann jedoch als Grundreaktion für die coulometrische Hydroxylaminbestimmung nur dann dienen, wenn bei der Elektrolyse der Hydroxylamin enthaltenden Bromidlösung das an der Anode sich ausscheidende Brom mit dem Hydroxylamin quantitativ reagiert. Der Endpunkt der Reaktion würde von dem frei auftretenden überschüssigen Brom angezeigt werden.

Die Versuche führten jedoch in saurem Medium nicht zu befriedigenden Resultaten. Es zeigte sich bei der qualitativen Analyse der elektrolysierten Lösung, daß neben einer großen Menge Nitrat auch bedeutende Mengen der niedrigeren Oxydationsstufe des Hydroxylamins, nämlich Nitrite vorhanden sind. Spätere Versuche zeigten, daß bei der Elektrolyse in neutralem Medium zwischen dem freiwerdenden Brom und dem Hydroxylamin eine quantitative Reaktion mit scharfem Endpunkt verläuft, die jedoch anderer Natur ist als die Kurtenackersche Reaktionsgleichung. Die elektrolysierte Lösung enthält dann nur in Spuren Nitrate und Nitrite; dagegen ist auf Grund der Ergebnisse der orientierenden coulometrischen Versuche das Äquivalentgewicht des Hydroxylamins als der vierte Teil des Molekulargewichtes berechnet worden, während das Äquivalentgewicht auf Grund der Kurtenackerschen Reaktionsgleichung dem sechsten Teil des Molekulargewichtes entspricht.

Es wurden nun die für den quantitativen Verlauf der Reaktion günstigste Salzsäurekonzentration, die günstigste Temperatur und das Maximum der Einwage ermittelt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I und II (S. 401) zusammengefaßt:

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **62**, 57 (1923).

Stromspannung: 4,4 Volt; Stromstärke: 0,4 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen der elektrolysierten Lösung: 120 *ccm*.

Tabelle I.

Elektrolyt HCl-Gehalt %	Elektrolyt Temperatur °C	Einwage $^1/_3$ m-$NH_2OH.HCl$-Lösung *g*	0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	*g* abgeschiedenes Silber Coulometer	*g* abgeschiedenes Silber Mittelwert	Gehalt an $NH_2OH.HCl$ %
5	20—25	3,985	—			
5	40—45	4,170	—			
10	40—45	4,235	—	Die Reaktion verläuft am Ende der Elektrolyse zu langsam und ohne scharfen Endpunkt.		
10	60—65	3,990	—			
20	20—25	4,260	—			
20	40—45	4,185	—			
20	60—65	4,075	—			

Tabelle II.

Elektrolyt HCl-Gehalt %	Elektrolyt Temperatur °C	Einwage $^1/_3$ m-$NH_2RH.HCl$-Lösung *g*	0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	*g* abgeschiedenes Silber Coulometer	*g* abgeschiedenes Silber Mittelwert	Gehalt an $NH_2OH.HCl$ %
—	20—25	4,070	1,2	I 0,0680 II 0,0682	0,0681	0,2647
—	40—45	4,155	0,8	I 0,0692 II 0,0692	0,0692	0,2651
—	60—65	4,200	1,0	I 0,0702 II 0,0704	0,0703	0,2658
—	60—65	5,960	0,8	I 0,0992 II 0,0992	0,0992	0,2659
—	60—65	6,995	0,8	I 0,1162 II 0,1162	0,1162	0,2657
—	60—65	7,985	1,2	I 0,1326 II 0,1324	0,1325	0,2648

Nach den Versuchen mit Hilfe der coulometrischen Meßmethode wurde der NH_2OH . HCl-Gehalt der zu untersuchenden Lösung auf bromometrischem Wege nach A. Kurtenacker und J. Wagner[1]) ermittelt. Als Maßlösung wurde eine aus Kaliumbromat als Ursubstanz hergestellte 0,1 n-Kaliumbromatlösung verwendet, deren Titer 1,0004 war.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **120**, 261 (1922); vergl. diese Ztschrft. **62**, 57 (1923).

Der Titer der angewendeten 0,1 n-Thiosulfatlösung, der mit dieser 0,1 n-Bromatlösung bestimmt wurde[1]), war 1,0033.

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind folgende:

Tabelle III.

Einwage $NH_2OH.HCl$-Lösung *g*	Zugefügt 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *g*	Zurücktitriert: 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *g*	Gehalt der Lösung an $NH_2OH.HCl$ %
5,395	18,990	6,620	0,2653
4,895	22,750	11,490	0,2658
5,175	21,410	9,510	0,2658
4,955	25,050	13,670	0,2652
5,030	25,080	13,470	0,2661
4,995	25,030	13,550	0,2654

Der NH_2OH . HCl-Gehalt der Lösung ist 0,2656%.

Ein Vergleich der Ergebnisse der orientierenden Versuche mit denen der titrimetrischen Bestimmungen ergab, daß im Falle der Elektrolyse von Lösungen mit hohem Hydroxylamingehalt und bei langer Elektrolysierdauer die Grundreaktion einen anderen Verlauf nimmt. Um dem vorzubeugen, darf auf Grund der Versuche die Einwage von Hydroxylamin, ausgedrückt in $^1/_3$ m-Lösung, nicht höher als 7 *g* (entsprechend 0,008 *g* Hydroxylamin) sein.

Die günstigste Temperatur ist 60—65° C; bei tieferen Temperaturen verläuft die Reaktion nicht genügend schnell, besonders nicht in der Nähe des Endpunktes der Elektrolyse, wodurch die Ermittlung des Endpunktes in hohem Maße erschwert wird.

Den Endpunkt der Grundreaktion bezw. der Elektrolyse zeigt das sich ausscheidende freie Brom an. Diesen geringen Bromüberschuß bestimmt man jodometrisch und die diesem äquivalente Silbermenge wird von der im Coulometer abgeschiedenen in Abzug gebracht.

Als Stromquelle werden 2—3 in Reihe geschaltete Bleiakkumulatorenzellen angewendet; zur Bestimmung der Strommenge dienen die erwähnten Silbercoulometer.

Die praktische Durchführung der Bestimmung ist folgende: Nach dem Vorbereiten der Coulometer wird bei der Zusammenstellung der Meßvorrichtung die Netzelektrode als Anode, die Spiralelektrode als Kathode geschaltet; die Kathode besorgt gleichzeitig das Rühren. In

[1]) I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl., II, S. 383 (1931).

ein 150 *ccm*-Becherglas wird bei Berücksichtigung der zulässigen Höchstgrenze der Einwage eine gewogene Menge der Hydroxylaminlösung gebracht; nach Zugabe von 2 *g* Kaliumbromid wird auf 120 *ccm* aufgefüllt. Diese Lösung wird mit einem Bunsenbrenner auf 60—65° C erwärmt und dann zwischen den Klemmschrauben des elektroanalytischen Stativs auf eine elektrische Heizplatte gestellt. Nach dem Einhängen der Elektroden in die Lösung wird der Motor zum Rühren in Gang gesetzt und der Stromkreis geschlossen. Sobald die Lösung eine Gelbfärbung von ausgeschiedenem freien Brom zeigt, wird der Stromkreis unterbrochen. Sollte die Lösung sich noch entfärben, so muß die Elektrolyse für 6 bis 8 Sekunden fortgesetzt und wieder unterbrochen werden. Als beendet wird die Elektrolyse erst dann angesehen, wenn nach 10 min die Färbung noch besteht. Nach beendeter Elektrolyse wird die Lösung in einen Kolben gefüllt, nach Abkühlung auf Zimmertemperatur in der angesäuerten Lösung das freie Brom auf jodometrischem Wege mit 0,01 n-Thiosulfatlösung bestimmt und die diesem äquivalente Silbermenge von der im Coulometer abgeschiedenen in Abzug gebracht.

In den folgenden Versuchsreihen wurde der Hydroxylamingehalt einer salzsauren Hydroxylaminlösung bestimmt:

Tabelle IV.

Stromspannung: 4,4 Volt; Stromstärke: 0,4 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen der elektrolysierten Lösung: 120 *ccm*; Temperatur der Lösung: 60—65° C.

Einwage $NH_2OH.HCl$-Lösung	0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	*g* abgeschiedenes Silber		Gehalt an $NH_2OH.HCl$
g	*ccm*	Coulometer	Mittelwert	%
6,215	0,6	I 0,1032 II 0,1034	0,1033	0,2661
6,610	1,2	I 0,1104 II 0,1104	0,1104	0,2661
6,400	0,8	I 0,1064 II 0,1064	0,1064	0,2658
5,905	1,0	I 0,0986 II 0,0986	0,0986	0,2662
6,435	0,9	I 0,1072 II 0,1074	0,1073	0,2663
6,405	0,9	I 0,1068 II 0,1066	0,1067	0,2661

Der Gehalt der Lösung an NH_2OH . HCl beträgt 0,2661%.

Tabelle V.

Stromspannung: 6,6 Volt; Stromstärke: 0,4 Amp.; angewendete Coulometer: I und II; Volumen der elektrolysierten Lösung: 120 *ccm*; Temperatur der Lösung: 60—65° C.

Einwage NH_2OH . HCl-Lösung	0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	*g* abgeschiedenes Silber		Gehalt an NH_2OH . HCl
g	*ccm*	Coulometer	Mittelwert	%
4,910	1,2	I 0,0824 II 0,0822	0,0823	0,2660
6,030	1,0	I 0,1006 II 0,1006	0,1006	0,2660
5,920	0,9	I 0,0988 II 0,0988	0,0988	0,2664
5,970	0,8	I 0,0996 II 0,0994	0,0995	0,2663
5,385	0,7	I 0,0896 II 0,0898	0,0897	0,2662
5,605	1,0	I 0,0936 II 0,0936	0,0936	0,2661

Der NH_2OH . HCl-Gehalt der Lösung beträgt 0,2662%.

Maßanalytische Bestimmung von Diäthyl- bezw. Diallylbarbitursäure.

Bestimmung von Barbitursäurederivaten in Gegenwart von Essig-, Salicyl-, Phenylcinchoninsäure, Theobromin und Theophyllin.

Von

E. Schulek und P. Rózsa.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Königlich Ungarischen Hygienischen Institutes, Budapest.

[Eingegangen am 28. Februar 1938.]

Barbitursäurederivate, besonders Diäthyl- und Phenyläthylbarbitursäure, finden sich oft in Arzneizubereitungen, die auch Theobromin, Theobrominnatrium-Natriumsalicylat, Theophyllin und gegebenenfalls auch eine organische Säure oder deren Salz enthalten. Die Bestimmung des Gehaltes an Barbitursäurederivat (im folgenden als Barbiturat bezeichnet) bereitet dann Schwierigkeiten, da eine ätherische Ausschüttelung aus saurer Lösung neben dem Barbiturat auch andere ätherlösliche

Bestandteile, hauptsächlich solche saurer Natur (Salicylsäure, Phenylcinchoninsäure, Theophyllin) enthalten kann. Ähnliche Schwierigkeiten können auch bei toxikologischen Untersuchungen gelegentlich der Prüfung von Mageninhalt, Harn usw. auftreten.

In der Fachliteratur sind zahlreiche Verfahren veröffentlicht zur Identifizierung und zur quantitativen Bestimmung von Barbituraten, doch findet man über Methoden zu deren Trennung von Säuren, die in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln (Äther, Chloroform) reichlich löslich sind, nur sehr spärliche Angaben. Und doch ist ein derartiges Verfahren — insbesondere ein schnelles und einfaches — sehr erwünscht.

Wir erwähnen nachstehend einige Literaturangaben über die Bestimmung bezw. Identifizierung von Barbituraten, ohne jedoch damit Anspruch auf Vollständigkeit erheben zu wollen.

Schon lange versuchte man Barbiturate acidimetrisch zu messen. Die Diäthylbarbitursäure kann nach B. Jonsson[1]) mit Phenolphthalein als Indikator gut bestimmt werden, H. Palme[2]) empfiehlt zu diesem Zweck Thymolphthalein bezw. dessen Gemisch mit Alizaringelb. Nach ihm beträgt die erreichbare Genauigkeit etwa 0,5%. Nach Ch. Morin[3]) können die durch die Dissoziation verursachten Störungen vermieden werden, wenn man mit Thymolblau als Indikator in acetonischer Lösung mit methylalkoholischer Kalilauge titriert. Im wesentlichen dasselbe Verfahren wird von S. Babitsch[4]) empfohlen.

Auch die metallischen Komponenten von Salzen der Diäthyl- bezw. Phenyläthylbarbitursäure können mit einem entsprechenden Indikator gemessen werden. Das Deutsche (VI. Ausgabe) sowie das Schweizerische (V. Ausgabe) Arzneibuch verwenden Methylorange, das Dänische (VIII. Ausgabe) Methylrot als Indikator. Nach H. Palme[5]) ist Methylrot der geeignetere Indikator. Wir bemerken, daß die Barbitursäurederivate, auch jene, die zwei freie Imidgruppen besitzen, den Alkalimetallen gegenüber einbasisch sind. Die Imidgruppen können Silber gegenüber ein- und zweibasisch sein. Zum quantitativen Messen von Diäthyl- bezw. Phenyläthylbarbitursäure haben F. Vieböck und K. Fuchs[6]) gerade dieses Verhalten Silber gegenüber in ihrem geistreichen acidimetrischen Verfahren ausgenutzt. Die Veronal- bezw. Luminalnatriumlösungen werden mit Methylrot als Indikator genau neutralisiert, dann wird um 1 *ccm* weniger 0,1 n-Natronlauge zugegeben, als dem Zweifachen der zur Neutralisation erforderlichen Zahl an *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure entspricht;

[1]) Svensk Farm. Tidskr. **35**, 659 (1931); vergl. diese Ztschrft. **106**, 236 (1936). Pharm. Ztg. **76**, 150 (1932). — [2]) Farm. Revy 1930, Nr. 36. Pharm. Ztg. **75**, 1347 (1930). — [3]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **22**, 59 (1935); vergl. diese Ztschrft. **107**, 376 (1936). — [4]) Pharm. Monatsh. **17**, 87 (1936); vergl. diese Ztschrft. **111**, 450 (1937/38). — [5]) a. a. O. — [6]) Pharm. Monatsh. **15**, 39 (1934); vergl. diese Ztschrft. **107**, 374 (1936).

auch gibt man 1 *g* salicylsaures Natrium zu. Nun versetzt man die Lösung mit 0,1 n-Silbernitrat-Lösung im Überschuß, und zwar mit dem Zweieinhalb- bis Dreifachen des Zusatzes an Schwefelsäure. Die schwach sauer gewordene Lösung wird unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator mit 0,1 n-Natronlauge titriert; die im Laufe des Verfahrens verbrauchten *ccm* 0,1 n-Natronlauge, multipliziert mit dem Milligramm-Äquivalentgewicht (Hälfte des Molgewichtes) vom Veronal bezw. Luminal, ergeben den Veronal- bezw. Luminalgehalt der Einwage in *mg*. Diese Methode wird von L. Fuchs[1]) zur Bestimmung der Diäthylbarbitursäure neben sauren Verbindungen besonders in toxikologischen Fällen empfohlen.

Von H. Budde[2]) wurde eine argentometrische Bestimmung von Barbituraten (mit Ausnahme der N-Methylderivate) angegeben. Das Barbiturat wird in wäßriger Natronlauge gelöst und solange mit 0,1 n-Silbernitratlösung versetzt, bis beim letzten Tropfen eine bleibende Trübung auftritt. Das Äquivalentgewicht entspricht dem Molgewicht; die Grundlage des Verfahrens bildet also das Entstehen von in Wasser leicht löslichen Silberkomplexen. K. Kalinowski[3]) geht auf Grund desselben Prinzips vor, titriert jedoch in alkoholischer oder acetonischer Lösung.

Ungesättigte Seitenketten enthaltende Barbiturate (Allyl-isopropyl-, Diallyl-Barbiturate usw.) können sowohl für sich als auch in Gegenwart von anderen Barbituraten oder den lyotropen Substanzen, die zum Löslichmachen oft verwendet werden, wie Äthylurethan, Äthylcarbamid unmittelbar einfach gemessen werden. Von E. V. Christensen[4]), dann von H. Baggesgaard-Rasmussen und A. Wøhlk[5]) wurden solche Verfahren angegeben. Das Barbiturat wird in Chloroform gelöst, in saurer Lösung mit Kaliumbromat und Kaliumbromid bromiert und der Bromüberschuß jodometrisch zurückgemessen. Das Verfahren wurde vom VIII. Dänischen Arzneibuch übernommen. Nach Untersuchungen, die in unserem Institut ausgeführt worden sind, kann man auch ohne Chloroform bromieren, wenn man nur durch entsprechende Verdünnung der Lösung dafür sorgt, daß sich die Barbiturate beim Ansäuern nicht ausscheiden. Dies gelingt besonders leicht in Gegenwart von lyotropen, Brom nicht anlagernden Verbindungen.

Barbiturate können auch gravimetrisch bestimmt werden, indem man sie aus angesäuerter Lösung ausäthert und nach Vertreiben des Äthers trocknet und wägt. So lassen das XI. Amerikanische (U. S. A.) und das

---

[1]) Sci. Pharmaceutica **5**, 93 (1934); vergl. diese Ztschrft. **107**, 375 (1936). — [2]) Apoth. Ztg. **49**, 295 (1934); vergl. diese Ztschrft. **107**, 375 (1936). — [3]) Wiadmósci farmac. **62**, 633 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2391 (1936). — [4]) Arch. d. Pharm. **267**, 589 (1929). — [5]) Farm. Tidende Nr. 6 (1930). Pharm. Ztg. **75**, 355 (1930).

neue Englische Arzneibuch vom Jahre 1932 das diäthyl- bezw. phenyläthylbarbitursaure Natrium prüfen. Auch die Bestimmung der Imidgruppen oder des Gesamt-Stickstoffs (nach Kjeldahl) läßt sich zur quantitativen Bestimmung heranziehen. Eine quantitative Darstellung von Kondensationsprodukten könnte auch in Betracht kommen; zur Identifizierung wurde die Kondensation mit p-Nitrobenzylchlorid von E. Lyons und A. W. Dox[1]) sowie von I. C. Jespersen und K. Th. Larsen[2]) empfohlen. Von letzteren Autoren wurden schon die Konstanten der von Barbituraten mit Xanthydrol gebildeten Verbindungen festgestellt. Auch Farbenreaktionen der Barbiturate lassen sich zum quantitativen Arbeiten heranziehen. Bekannt sind die in alkalischer Lösung entstehenden Kupfer- und Kobaltkomplexe, die besonders von B. Jonsson[3]) und von J. J. L. Zwikker[4]) vom qualitativen Standpunkt bearbeitet worden sind. Der Kobaltkomplex wurde für quantitative Colorimetrie von Th. Koppányi, W. S. Murphy und St. Krop[5]) verwertet.

In toxikologischen Fällen erfolgt die Bestimmung der Barbiturate meistens so, daß das aus saurer Lösung Ausgeschüttelte mehrmals gereinigt, abgedampft und der Trockenrückstand gewogen wird. Als Ausschüttelungs- bezw. Extraktionsmittel nimmt man meistens Äther; auch Chloroform, Essigäther und Aceton finden Verwendung. E. A. van Ryn[6]) folgt mit gewissen Abänderungen der Vorschrift von L. van Itallie und A. J. Steenhauer[7]). Der Harn wird mit Bleiacetat geklärt, mit Essigsäure angesäuert, eingedampft und dann mit Äther ausgeschüttelt. Die nach Verdampfen des Äthers zurückgebliebene Masse wird in heißem Wasser gelöst; die Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Permanganat behandelt. Die abgekühlte und mit etwas Wasserstoffperoxyd behandelte Lösung wird wieder mit Äther ausgeschüttelt. G. Sensi[8]) säuert den Harn mit Essigsäure an und nimmt die erste Ausschüttelung mit Essigäther vor. P. Chéramy und R. Lobo[9]) ziehen die zerkleinerten und weinsauer gemachten Organe zuerst mit Aceton aus und nehmen danach noch eine ätherische Ausschüttelung vor. Die Reinigung der isolierten Barbiturate erfolgt mit Kohle. Interessant ist das schnelle Verfahren von W. Mohrschulz[10]) zum Nachweis von Barbituraten in Harn. Der Harn wird mit aktiver Kohle geschüttelt, zentri-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 288 (1929). — [2]) Dansk. Tidskr. Farmaci **8**, 212 (1934); vergl. diese Ztschrft. **112**, 461 (1938). — [3]) Svensk. Farm. Tidskr. **35**, 659 (1931); vergl. diese Ztschrft. **106**, 236 (1936); Pharm. Ztg. **76**, 150 (1932). — [4]) Pharm. Weekbl. **69**, 1178 (1932). — [5]) Proc. Soc. exp. Biol. Med. **30**, 542 (1933). — [6]) Pharm. Weekbl. **65**, 1030 (1928). — [7]) Mikrochemie, Emich-Festschrift S. 166 (1930); vergl. diese Ztschrft. **91**, 53 (1933). — [8]) Annali Chim. appl. **17**, 447 (1927); Pharm. Weekbl. **65**, 686 (1928). — [9]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **20**, 400 (1934). — [10]) Münch. med. Wochenschrft. **81**, 672 (1934).

fugiert, die Kohle mit Chloroform ausgelaugt und der Verdampfungsrückstand mit dem Kobalt-Reagens auf Barbiturate geprüft.

Die Identifizierung der Barbiturate erfolgt mit den schon erwähnten Farbreaktionen, besonders aber durch Feststellung ihrer Schmelzpunkte und Krystallformen. Beim Luminal und Prominal kann auch der Nachweis der Phenylgruppe erfolgen. Betreffs qualitativer Reaktionen verweisen wir, außer auf die schon erwähnten Veröffentlichungen, auf die Arbeiten von G. Denigès[1]), L. van Itallie und A. J. Steenhauer[2]), J. Bougault und J. Guillon[3]), L. Rosenthaler[4]), O. Ehrismann und G. Joachimoglu[5]), P. Dumont und A. de Clerck[6]) usw.

Argentometrische Messung der Diäthyl- bezw. Diallylbarbitursäure.

Wir erwähnten eingangs schon die Eigenschaft der nicht am Stickstoffatom methylierten Barbiturate, daß sie sich Silber gegenüber als ein- bezw. zweibasische Säuren verhalten[7]). Im Verfahren von Budde[8]) entsteht bei der Zugabe von Silbernitrat zur sodaalkalischen Barbiturat-Lösung wahrscheinlich der in Wasser leicht lösliche Natrium-Silber-Komplex (gegebenenfalls ein Doppelsalz) der entsprechenden Barbitursäure. Unter den von uns vorgeschlagenen Versuchsbedingungen (Boraxlösung, Titrieren in der Hitze) scheidet sich das in Wasser unlösliche Silbersalz der Diäthyl- bezw. Diallylsäure ab. Folgende Reaktionsgleichung (für Veronal) veranschaulicht den sich abspielenden Vorgang:

$$C_8H_{12}O_3 + 2\,AgNO_3 = C_8H_{10}Ag_2O_3 + 2\,HNO_3.$$

Die als Niederschlag entstehenden Verbindungen enthalten im Molekül zwei Silberatome und sind in verdünnten Säuren leicht löslich. In schwach alkalischem Medium ist die Abscheidung quantitativ. Wir benutzten diese Eigenschaft zur argentometrischen Bestimmung von Diäthyl- bezw. Diallylbarbitursäure. Wir verwendeten als Indikator Kaliumchromat und führten die Titration in heißer Lösung durch. Die beim Hinzufügen der Silbernitratlösung entstehende Salpetersäure wurde durch Zugabe von Borax gebunden. Wir geben unser Verfahren gleich in der Form an, die sich in zahlreichen Versuchen als am zweckmäßigsten erwiesen hat.

Eine 0,10 bis 0,15 *g* Diäthyl- bezw. Diallylbarbitursäure entsprechende Menge wird in einen Erlenmeyerkolben von 100 *ccm* Inhalt eingewogen und in 25 *ccm* 5%iger Boraxlösung durch Kochen gelöst; 1 *ccm* 10%ige Kaliumchromatlösung wird zugegeben. Zur heißen Lösung läßt man aus einer Bürette solange 0,1 n-Silbernitratlösung zufließen, bis die gelblich-

---

[1]) Mikrochemie **9**, 316 (1931); vergl. diese Ztschrft. **91**, 53 (1933). — [2]) Pharm. Weekbl. **67**, 977 (1931). — [3]) Compt. rend. **193**, 463 (1931). — [4]) Apoth.-Ztg. **48**, 793 (1933); Mikrochemie **18**, 50 (1933). — [5]) Biochem. Ztschrft. **199**, 272 (1928). — [6]) Journ. Pharm. Belg. **14**, 855 (1932). — [7]) F. Vieböck und K. Fuchs, vergl. diese Ztschrft. **107**, 374 (1936). H. Budde, vergl. diese Ztschrft. **107**, 375 (1936). — [8]) a. a. O.

grüne und von der Ausscheidung milchig trübe Flüssigkeit auch nach erneutem Aufkochen eine beständige rötliche Farbe annimmt. 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung entspricht 9,205 *mg* Diäthyl- bezw. 10,405 *mg* Diallylbarbitursäure.

Das Verfahren wurde in Reihenversuchen erprobt, worüber die Tabelle I unterrichtet; es ist ausreichend genau. Wir möchten jedoch gleich betonen, daß unser Verfahren zum Messen von Phenyläthylbarbitursäure und anderen Barbituraten nicht geeignet ist, da deren Silbersalze unter den angegebenen Versuchsbedingungen leichter löslich sind als das Silberchromat. (Wird jedoch 1 Gewichtsteil Veronal mit

Tabelle I.

Eingewogene Substanz		Verbrauchte 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung	Menge des gefundenen Barbitursäure-Derivates	
Art	Menge *g*	*ccm*	*g*	% der Einwage
Diäthylbarbitursäure	0,0684	7,49	0,0689	100,7
	0,1012	10,95	0,1008	99,6
	0,1541	16,6	0,1528	99,16
	0,1572	16,95	0,1561	99,25
	0,1703	18,49	0,1702	99,94
	0,1472	15,95	0,1468	99,74
Diallylbarbitursäre	0,0605	5,85	0,0609	100,7
	0,0988	9,36	9,09744	98,62
	0,1531	14,6	0,1520	99,27
	0,0974	9,32	0,09702	99,61
	0,0999	9,59	0,09983	99,93
Pulver aus diäthylbarbitursauren Natrium-Tabletten von 0,64 *g* Durchschnittsgewicht	0,1942	14,76	0,5013	100,3
	0,1918	14,55	0,5003	100,1
	0,1087	8,21	0,4981 (*g* je Tablette*)	99,63
Diäthylbarbitursäure	0,0465	13,60	0,1458**)	99,27
Phenyläthylbarbitursäure	0,1004			
	Zusammen 0,1469			

*) Der angegebene Gehalt an diäthylbarbitursaurem Natrium ist 0,500 *g*.
**) Mit sogenannter gemischter Äquivalenzzahl berechnet.

2 Gewichtsteilen Luminal vermengt und wie beschrieben behandelt, so scheiden sich Veronalsilber und Luminalsilber zusammen ab und können zusammen argentometrisch gemessen werden!) — Dieses Verhalten der Barbiturate kann vielleicht auch mit ihrer bekannten Keto-Enol-Isomerie erklärt werden.

Die angegebene Methode eignet sich auch zur Gehaltsbestimmung von Veronal-, Veronalnatrium- und Dial-Tabletten ohne vorherige Ausschüttelung (Tabelle I, S. 409).

Trennung der Barbitursäure-Derivate von organischen Säuren, Theobromin und Theophyllin.

Die Barbiturate stellen sehr schwache Säuren dar und ihre Alkalisalze werden im Gegensatz zu den Alkalisalzen der meisten vom pharmazeutischen Standpunkt in Betracht kommenden organischen Säuren schon von Kohlensäure zersetzt und krystallinisch abgeschieden. Auch das Theobrominnatrium und das Theophyllinnatrium werden von Kohlensäure zersetzt, jedoch ist das sich ausscheidende Theobromin in Äther praktisch unlöslich.

Abb. 30.

Diese Eigenschaften der Barbiturate verwerteten wir zu ihrer Trennung von relativ stärkeren Säuren. In ein birnenförmiges Zentrifugiergefäß von 100 *ccm* Inhalt (Abb. 30) wägt man eine 50—200 *mg* Barbiturat entsprechende Menge des Untersuchungsmaterials ein. Man löst die Einwage in etwa 3 *ccm* Wasser auf, indem man unter gelegentlichem leichten Schütteln tropfenweise 10%ige Natronlauge bis zur vollkommenen Auflösung hinzufügt. In die auf etwa 5 *ccm* ergänzte, mit 1—2 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzte Lösung leitet man durch eine Capillare auf den Boden so lange Kohlensäure ein, bis die rote Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist. Das niederschlaghaltige Gemenge schüttelt man mit 15—20 *ccm* Äther gut zusammen, zentrifugiert wenn erforderlich und trennt die Ätherschicht durch Absaugen mit dem Heber (siehe Abb. 30) durch einen etwas entfettete Watte und wasserfreies Natriumsulfat enthaltenden Trichter in einen tarierten Erlenmeyerkolben von 150 *ccm* Inhalt, der etwas grobes Bimssteinpulver als Siedeauslöser enthält. Dieses Ausschütteln wird noch 4 bis 5mal wiederholt, bis ein kleiner Anteil des filtrierten Äthers keinen Rückstand mehr hinterläßt. Man destilliert die vereinigten Ätherlösungen, trocknet den Rückstand (Barbiturate) bei 110° 1 Stde. (bezw. bis zur Gewichtskonstanz) und bringt ihn zur Wägung. — Zuweilen kommt es vor, daß das Barbiturat etwas verunreinigt ist. In diesem Fall ist die Trennung durch Kohlensäure zu wiederholen.

Will man von Phenylcinchoninsäure (Atophan) trennen, so wird das Volumen der wäßrigen Phase zweckmäßig auf 15 *ccm* erhöht. Durch diesen Kunstgriff läßt sich die Notwendigkeit einer wiederholten Trennung meistens umgehen. Immer ist jedoch zu empfehlen, den Schmelzpunkt des isolierten Barbiturates zu kontrollieren.

Bei der Trennung von Theobromin nimmt man die ätherische Ausschüttelung nur fünfmal vor und prüft nicht auf vollkommene Extraktion, da das Theobromin spurenweise auch in Äther löslich ist. (Bei 15° im Verhältnis 1:25000.)

Die Löslichkeit von Theophyllin in Äther ist recht beträchtlich, so daß das geschilderte Verfahren nicht unmittelbar zum Ziel führt. Es muß folgendermaßen ergänzt werden: Nach Verdampfen des Äthers wird der theophyllinhaltige Barbiturat-Rückstand in 2—3 *ccm* 10%iger Natronlauge aufgenommen. Das schlecht lösliche Theophyllinnatrium scheidet sich alsbald als Niederschlag ab. Das Gemenge wird über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, durch ein Wattebäuschchen abfiltriert und dreimal mit je 1 *ccm* 10%iger Natronlauge nachgespült. Aus dem angesäuerten Filtrat wird das Barbiturat mit Äther ausgeschüttelt und nach Verdampfen des Äthers getrocknet und gewogen. Interessant ist die Beobachtung, daß aus einem Gemenge, das ein Barbiturat mit Theobromin und Theophyllin zusammen enthält, der durch das Theophyllin bedingte Fehler bei der ätherischen Ausschüttelung aus kohlensaurer Lösung bedeutend kleiner wird! Dessen ungeachtet empfehlen wir die Trennung über das Natriumsalz.

Wir bemerken, daß das nach der Trennung zurückbleibende Theobromin oder Theophyllin nach entsprechender Vorbereitung nach dem Verfahren von H. Boie[1]) bestimmt werden kann.

Unser Verfahren haben wir für Gemenge von Diäthyl-, n-Butyläthyl-, Diallyl-, Phenyläthyl-, Methylcyclohexenyl-N-methyl-, Äthylcyclohexenyl- und Phenyläthyl-N-methylbarbitursäuren [über die entsprechenden Fabriksnamen dieser Verbindungen unterrichten die Tabellen II (S. 412 u. 413) und III (S. 414)] mit Salicylsäure, Essigsäure, Phenylcinchoninsäure, Theobrominnatrium-Natriumsalicylat, Theobrominnatrium-Natriumacetat und Theophyllin ausgearbeitet. Wir stellten fest, bei welchen geringsten Konzentrationen der angeführten Barbiturate bezw. Barbiturate und zugegebenen anderen sauren Verbindungen in natronalkalischer Lösung mit freiem Auge eine Abscheidung des Barbiturates beim Einleiten von Kohlensäure bemerkbar ist. Unsere Ergebnisse sind in Tabelle III (S. 414) zusammengefaßt. Die in der analytischen Praxis mit unserem Verfahren erzielbare Genauigkeit ist aus der Tabelle II (S. 412 u. 413) ersichtlich.

[1]) Pharm. Ztg. 75, 968 (1930); vergl. diese Ztschrft. 87, 316 (1932).

Tabelle II.

Das untersuchte Barbitursäurederivat			Beigemengt	Gelöst	Barbitursäure gefunden	
Name, %-Gehalt auf Grund der N-Bestimmung	Menge	Berechnet auf Grund des N-Gehaltes				in % der Einwage
	g	*g*	*g*	*ccm*	*g*	
Diäthylbarbitursäure 99,63%	0,0987	0,09834	Salicylsaures Natrium 0,5	4	0,0993	100,98
	0,0993	0,09893	Acetylsalicylsäure 0,5	4	0,1002	101,28
	0,0925	0,09216	Theobromin-Essigsaures Natrium 0,5	4	0,0932	101,12
Phenyläthylbarbitursäure 100,35%	0,1056	0,106	Theobromin-Natrium-Natriumsalicylat 0,5	4	0,1063	100,28
	0,1111	0,1115	Theobromin-Natrium-Natriumacetat 0,5	4	0,1112	100,3
	0,0972	0,09755	Phenylchinolincarbonsäure 0,5	10	0,0985	100,98
Diallylbarbitursäure 99,85%	0,1006	0,1005	Phenylchinolincarbonsäure 0,5	10	0,1013	100,85
	0,0817	0,08157	Acetylsalicylsäure 0,5	4	0,0819	100,41
	0,1008	0,1007	Theobromin-Natrium-Natriumsalicylat 0,5	4	0,1010	100,3
	0,1005	0,1004	Essigsaures Natrium 0,5	4	0,1005	100,16
n-Butyläthylbarbitursäure 99,44%	0,0956	0,0956	Theobromin-Natrium-Natriumacetat 0,5	4	0,0955	100,46
	0,1100	0,1094	Theobromin-Natrium-Natriumsalicylat 0,5	4	0,1099	100,47
	0,1005	0,09993	Phenylchinolincarbonsäure 0,5	10	0,1009	100,96

Phenyläthyl-N-methyl-barbitursäure (Prominal „Bayer") 100,65%	0,0834	0,08395	Acetylsalicylsäure 0,5	4	0,0843	100,42
	0,0953	0,09592	Phenylchinolincarbonsäure 0,5	10	0,0969	101,2
	0,1182	0,1190	Essigsaures Natrium 0,5	4	0,1192	100,16
Cyclo-hexenyläthyl-barbitursaures Ca (Phanodorm Ca „Bayer")[1] 99,82%	0,0959	0,09573	Salicylsaures Natrium 0,5	4	0,0889 (= 0,0961 Ca-Verbindung)	100,38
	0,1010	0,1008	Essigsaures Natrium 0,5	4	0,0936 (= 0,1012 Ca-Verbindung)	100,32
	0,0998	0,09962	Phenylchinolincarbonsäure 0,5	10	0,0926 (= 0,1001 Ca-Verbindung)	100,48
Methyl-cyclohexenyl-N-methylbarbitursaures Na (Evipan Na „Bayer") 95,04%	0,0766	0,07289	Salicylsaures Natrium 0,5	4	0,0668 (= 0,07303 Evipan-Natrium	100,3
	0,1094	0,1040	Essigsaures Natrium 0,5	4	0,0953 (= 0,1042 Evipan-Natrium)	100,2
	0,1090	0,1036	Phenylchinolincarbonsäure 0,5	10	0,0953 (= 0,1042 Evipan-Natrium)	100,55
Phenyläthylbarbitursäure 100,35%	0,1450	0,1455	Theophyllin 0,5 salicylsaures Natrium 0,50	6	0,1446	99,38
	0,1054	0,1058	Theophyllin 0,5 salicylsaures Natrium 0,50	6	0,1044	99,05

[1]) Die Substanz wurde mittels Salzsäure in Lösung gebracht, dann alkalisch gemacht.

Tabelle III.

Das untersuchte Barbitursäure-Derivat	Mit freiem Auge sichtbare Ausscheidung erfolgt aus natronalkalischer Lösung, wenn		
	das Volumen der Lösung 2 *ccm* und der Barbitursäuregehalt beträgt %	das Volumen der Lösung	
		2 *ccm*	4 *ccm*
		und darin auch 0,5 *g* salicylsaures und 0,5 *g* essigsaures Natrium gelöst sind, und der Barbitursäuregehalt beträgt %	
Diallylbarbitursäure	0,75	0,75	0,75
Phenyläthylbarbitursäure . .	0,50	0,50	0,50
Methyl-cyclo-hexenyl-N-methylbarbitursaures Natrium (Evipan-Na „Bayer") .	0,05	0,05	0,50
Cyclo-hexenyl-äthylbarbitursaures Calcium (Phanodorm-Ca „Bayer")	0,05	0,05	0,50
Phenyläthyl-N-methylbarbitursäure (Prominal „Bayer") .	0,05	0,05	0,50
Diäthylbarbitursäure	1,00	1,00	1,00
n-Butyläthylbarbitursäure . .	0,50	0,50	0,50

Bestimmung von Diäthylbarbitursäure neben Salicylsäure im Harn.

Wir prüften auch, wieviel Prozent vom Veronal aus einem auch Salicylsäure enthaltenden Harn isoliert werden können. Es gelang uns, aus 500 *ccm* Harn, der 0,5 *g* salicylsaures Natrium und 0,4768 *g* Veronal enthielt, 0,4627 *g* Veronal zu isolieren; dies entspricht 97,04%. Der weinsauer gemachte Harn wurde auf dem Wasserbad zur Sirupdicke eingedampft. Der Sirup wurde mit etwas Wasser verdünnt und in der Weise in zwei birnenförmige Zentrifugiergefäße gebracht, daß jedes Gefäß höchstens 50 *ccm* enthielt. Der Inhalt der Zentrifugiergefäße wurde mit je 50—60 *ccm* Essigäther 4—5mal ausgeschüttelt, der Essigäther immer mit dem Heberrohr abgetrennt, filtriert und nach Vereinigung eingedampft. Den Rückstand lösten wir in Äther, zum Äther gaben wir 2 *ccm* mit Salzsäure angesäuertes Wasser, sodann 1 *ccm* 10%ige Bariumchlorid-Lösung hinzu und schüttelten das Ganze gut durch. Der Äther wurde verdampft und zum Rückstand so lange 10%ige Natronlauge gegeben, bis die Flüssigkeit Phenolphthalein gegenüber stark alkalische Reaktion zeigte und diese auch behielt. Die rote Flüssigkeit filtrierten wir vom Niederschlag ab durch ein kleines Papierfilter (4 *cm* Durchmesser) in das Zentrifugiergefäß und spülten fünfmal mit je 1 *ccm* Wasser nach, das mit

1—2 Tropfen 10%iger Natronlauge alkalisch gemacht worden war. Ins Filtrat leiteten wir durch eine Capillare Kohlensäure bis zur Entfärbung ein und schüttelten das Veronal 4—5mal mit je 20 *ccm* Äther aus. Den abgeheberten Äther filtrierten wir in einen Erlenmeyerkolben von 150 *ccm* Inhalt und trockneten den Verdampfungsrückstand bei 110° C. Endlich wurde durch Kontrolle des Schmelzpunktes das Veronal identifiziert.

Nachweis und Bestimmung der Chloride und Bromide der Alkali- und Erdalkalimetalle in Gegenwart von Cyaniden und Rhodaniden derselben Metalle.

Von

E. Schulek.

Mitteilung der Chemischen Abteilung des Königlich Ungarischen Hygienischen Institutes, Budapest.

[Eingegangen am 11. März 1938.]

Läßt man auf Alkalicyanide in stark alkalischer Lösung Wasserstoffsuperoxyd einwirken, so läuft — besonders beim Erwärmen — unter stürmischer Sauerstoffentwicklung die folgende Reaktion ab:

$$\text{I. } KCN + KOH + H_2O_2 = K_2CO_3 + NH_3.$$

Es ist wohl anzunehmen, daß durch Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf das Kaliumcyanid zuerst Kaliumcyanat entsteht, das dann leicht in Kaliumcarbonat und Ammoniak zerfällt.

Wie eigene Versuche gezeigt haben, ist die Geschwindigkeit dieser exothermen Reaktion groß genug, um auf diese Weise beträchtliche Mengen von Alkalicyaniden (bis zu 1 *g*) in 5—10 min zerstören zu können. Es genügt schon einfaches Erwärmen bis zum Sieden der Lösung, um die Reaktion zu veranlassen.

Ganz analog — nur in zwei Phasen — verläuft die Reaktion zwischen Rhodaniden und Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung. In der ersten Phase wird der Rhodanidschwefel zu Schwefelsäure oxydiert. In der zweiten Phase wird nun das gebildete Cyanid im Sinne der Gleichung I in Carbonat und Ammoniak zerlegt. Die ganze Reaktion kann durch folgende summarische Gleichung veranschaulicht werden:

$$\text{II. } KCNS + 3\,KOH + 4\,H_2O_2 = K_2CO_3 + K_2SO_4 + NH_3 + 4\,H_2O.$$

Es soll nicht unerwähnt gelassen werden, daß die Zersetzung der Alkalicyanate in alkalischer Lösung durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd infolge dessen starker katalytischer Wirkung stark beschleunigt wird.

$$\text{III. } KCNO + KOH + H_2O = K_2CO_3 + NH_3.$$

Nach unseren Versuchen verläuft die Reaktion I quantitativ, die Reaktion II jedoch zu 98% in der angegebenen Richtung. Als Nebenprodukte der erwähnten II. Reaktion konnten wir aber in jedem Falle Nitrite nachweisen.

Die oben besprochenen Reaktionen lassen sich zum Nachweis und zur Bestimmung der Bromide und Chloride neben Cyaniden und Rhodaniden verwerten. Die Reaktionen versagen aber in Gegenwart von Jodiden, da ihr quantitativer Verlauf nach unseren Versuchen nicht gesichert werden kann. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß das Jodid-Ion die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds katalytisch beschleunigt. Diese katalytische Wirkung ist so zu deuten, daß das aus dem Jodid durch Einwirkuug des Wasserstoffsuperoxyds in Freiheit gesetzte Jod mit der Lauge Hypojodit bildet, das dann durch das Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von molekularem Sauerstoff zu Jodid reduziert wird. Diese Vorgänge wiederholen sich so lange, wie Wasserstoffsuperoxyd noch vorhanden ist:

1. $2\,KJ + H_2O_2 = 2\,KOH + J_2$;
2. $J_2 + 2\,KOH = KJ + KJO + H_2O$;
3. $KJO + H_2O_2 = KJ + H_2O + O_2$.

Bestimmung der Bromide und Chloride neben Cyaniden.

In einem Stehkolben von 200 *ccm* Inhalt wird die 50 *ccm* betragende Untersuchungsflüssigkeit, die etwa 0,50 *g* Alkalicyanid und 5—160 *mg* Bromid- bezw. 3—70 *mg* Chlorid-Ion enthält, mit 10 *ccm* 10%iger Natronlauge stark alkalisch gemacht, dann mit 5 *ccm* halogenfreiem, 30%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Man kocht das Reaktionsgemisch 10 min lang im schräg gestellten Kolben vorsichtig. Diese Zeit genügt zur vollständigen Zerstörung des Cyanid-Ions im Sinne der Reaktionsgleichung I vollauf. Die abgekühlte Lösung versetzt man nun mit 25 *ccm* 10%iger Salpetersäure und titriert das Halogen nach dem bekannten Verfahren von Volhard in Gegenwart von 5 *ccm* 10%iger EisenIII-nitratlösung als Indikator.

Die Versuchsergebnisse stellen wir in der Tabelle I zusammen.

Tabelle I.
Haloidbestimmungen in Gegenwart von KCN.

Einwage an 0,1 n-Salzsäure	Verbrauch an 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung		Δ	Einwage an 0,1 n-KBr-Lösung	Verbrauch an 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung		Δ
	ohne KCN	in Gegenwart von 0,5 *g* KCN			ohne KCN	in Gegenwart von 0,5 *g* KCN	
ccm	*ccm*		%	*ccm*	*ccm*		%
1,00	1,00	1,00	± 0	1,00	1,00	0,99	— 1,00
1,00	0,99	1,00	± 0	1,00	1,00	1,00	± 0
10,00	10,00	10,00	± 0	10,00	10,00	10,00	± 0
10,00	9,98	9,99	— 0,1	10,00	9,99	10,00	± 0
20,00	20,00	19,99	— 0,05	20,00	20,00	20,00	± 0
20,00	19,98	20,00	± 0	20,00	20,00	19,99	— 0,05

Die Bestimmung von Chloriden bezw. Bromiden in Gegenwart von Rhodaniden.

In einem Stehkolben von 200 *ccm* Inhalt wird die 50 *ccm* betragende Untersuchungsflüssigkeit, die etwa 0,50 *g* Alkalirhodanid und 5—160 *mg* Bromid- bezw. 3—70 *mg* Chlorid-Ion enthält, mit 10 *ccm* 10%iger Natronlauge stark alkalisch gemacht und dann mit 10 *ccm* halogenfreiem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Man kocht das Reaktionsgemisch vorsichtig im schräg gestellten Kolben während 15 min, kühlt ab, versetzt von neuem mit 5 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd und kocht nochmals vorsichtig 10 min lang. Das zweimalige Kochen ist unbedingt notwendig, um das Rhodanid-Ion im Sinne der Gleichung II vollständig zu zerstören. Die abgekühlte Lösung versetzt man nun mit 25 *ccm* 10%iger Salpetersäure und titriert das Halogen nach dem bekannten Verfahren von Volhard in Gegenwart von 5 *ccm* 10%iger EisenIII-nitratlösung als Indikator.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II.
Haloidbestimmungen in Gegenwart von KCNS.

Einwage an 0,1 n-Salzsäure	Verbrauch an 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung		Δ	Einwage an 0,1 n-KBr-Lösung	Verbrauch an 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung		Δ
	ohne KCNS	in Gegenwart von 0,5 *g* KCNS			ohne KCNS	in Gegenwart von 0,5 *g* KCNS	
ccm	*ccm*		%	*ccm*	*ccm*		%
1,00	1,00	1,00	± 0	1,00	1,00	1,00	± 0
1,00	1,00	0,99	— 1,00	1,00	1,00	0,99	— 1,00
10,00	10,00	10,01	+ 0,10	10,00	10,00	10,00	± 0
10,00	9,99	10,00	± 0	10,00	10,00	9,99	— 0,1
20,00	20,01	20,00	± 0	20,00	20,00	20,00	± 0
20,00	20,00	20,00	± 0	20,00	20,00	20,01	+ 0,05

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von
H. Brückner. P. Haas.

Filtrieren und Zentrifugieren. Ein einfaches Zentrifugalfiltrationsrohr wurde von D. F. Houston und Ch. P. Saylor[1]) beschrieben. Es dient zum Abtrennen der an Krystallen anhaftenden Mutterlauge und besteht zunächst aus einem üblichen Zentrifugen-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 302 (1936).

röhrchen. Auf dessen Boden wird ein dickwandiges abgeschmolzenes Glasrohr gesetzt, das auf einer Gummikappe gelagert ist und zur Aufnahme der Lösung dient. Die Oberkante des Einsatzes ist planparallel abgeschliffen, auf diese wird eine gelochte und geschliffene runde Glasplatte aufgelegt und darauf der Goochtiegel gestellt, der die Krystallmasse enthält. Die erforderliche Dauer des Abschleuderns beträgt etwa 5 min.

Leichtmetallrotoren für die Molekularzentrifuge haben nach J. Biscoe, E. G. Pickels und R. W. G. Wyckoff[1]) den Vorteil, billig hergestellt werden zu können und beim Zerschellen weniger schweren Schaden anzurichten als Stahlrotoren. Als bestes Material erwies sich Duraluminium Dur-Al 14 St. Ein Rotor aus dieser Legierung von 17,8 *cm* Durchmesser kann mit bis zu 900 Umdr./min belastet werden.

Die bei Christiansen-Filtern bisher vorzugsweise verwendeten organischen Flüssigkeiten erfüllen nach G. Ahier[2]) nicht die Forderung eines geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Der Verfasser weist daher auf ein Barium-Kronglaspulver ($n_D = 1{,}6$) mit geringer Dispersion und auf die Bromo- und Jodomercurate des Kaliums und Bariums mit hoher Dispersion hin. Die Dispersionsdifferenz bei dieser Zusammenstellung beträgt etwa das 3—4fache des Systems Kronglas-Methylbenzoat. Weitere Angaben werden über den Durchlaßbereich der Filter und über seine Verschiebung mit der Temperatur gemacht. Die Verwendung eines Thermostaten ist bei dem neu vorgeschlagenen System nicht mehr erforderlich. H. Brückner.

Extraktion. Die theoretischen Grundlagen über den Verlauf der Extraktion von Flüssigkeiten mit einem darin unlöslichen Lösungsmittel haben C. W. Griffin und Margaretha v. Saaf[3]) erörtert. Die Extraktion verläuft gemäß der Formel

$$X_n = X_o \left[\frac{KW}{KW + L/n}\right]^n.$$

Darin bedeutet W die *ccm* Lösung, X_o die darin gelöste Menge des zu extrahierenden Stoffes, L die *ccm* Lösungsmittel, K den Verteilungskoeffizienten des gelösten Stoffes in den beiden reinen Lösungsmitteln und X_n die Menge des gelösten Stoffes, die nach n Extraktionen noch nicht in die Extraktionslösung übergegangen ist. Im einzelnen werden daraufhin die Versuchsergebnisse einiger derartiger Extraktionen, wie beispielsweise von Borax, der in Isoamylalkohol gelöst ist, mit Wasser als Extraktionsflüssigkeit besprochen.

Einen Laboratoriumsextraktionsapparat, der bis zu 3 *kg* organisches Material als Einsatz faßt, hat F. C. Oppen[4]) beschrieben. Die Extraktlösung, die von dem Boden des Apparats nach dem daneben angeordneten Sammelgefäß abgeleitet wird, erhitzt man in diesem zum

[1]) Rev. scient. Instruments **7**, 246 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2170 (1936). — [2]) Compt. rend. **202**, 1775 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2174 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 358 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 110 (1936).

Sieden. Die Dämpfe werden in einem oberhalb des Perkolators schräg angeordneten Kühler kondensiert, so daß auch Kaltextraktionen durchgeführt werden können. Durch eine weitgehende Verwendung von Schliffverbindungen werden Lösungsmittelverluste praktisch vollkommen vermieden.

Für das Soxhlet-Extraktionsgerät hat Eugene W. Blank[1]) auf folgende Verbesserungsmöglichkeit aufmerksam gemacht. Das Einsetzen des zu extrahierenden Materials erfolgt nicht direkt, sondern in einem Einsatzgefäß aus Glas, das am Boden mit Löchern versehen ist und mit Watte ausgefüllt wird. Die Wägungen finden einschließlich dieses Einsatzgefäßes statt.

Ein einfaches Extraktionsgerät für die Bestimmung des Fettgehaltes in Futtermitteln nach Ch. E. Weakley jun.[2]) ist vor allem für Serienbestimmungen bei bis zu 20 parallel geschalteten Geräten geeignet.

Ein Hilfsgerät zur Bestimmung der Abstände der Abläufe der Extraktionsflüssigkeit in aus Metall gefertigten Soxhletapparaten zwecks Ermittlung der Extraktionsgeschwindigkeit hat R. S. Asbury[3]) beschrieben. Es hat sich beispielsweise bei der Extraktion von Kohlen mit Anilin und mit Tetralin bei 25 at und 400° bewährt.

H. Brückner.

Löslichkeit. Bestimmungen der Wasserlöslichkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie hat A. Luszczak[4]) durchgeführt. Diese erfolgten durch UV-Absorptionsmessungen. Bei 22° wurden folgende Löslichkeiten in Wasser in mMol/*kg* ermittelt: Benzol 22,7, Toluol 5,96, o-Xylol 2,15, m-Xylol 1,76, p-Xylol 1,81, Äthylbenzol 1,9. Bei Benzol-Toluol- und Toluol-Xylol-Gemischen findet eine Anreicherung des niederen Homologen im Wasser statt. Benzol und Toluol können nebeneinander auf Grund der Extinktionskoeffizienten durch ein einfaches Summationsverfahren bestimmt werden, bei den höheren Benzolhomologen ist dies auf Grund der ähnlich verlaufenden Extinktionskurven nicht möglich.

Im Anschluß daran hat A. Luszczak[5]) eine Methode zur Bestimmung des Benzol-, Toluol- und gegebenenfalls auch des Xylolgehaltes technischer Benzole mit Hilfe der Extinktionskoeffizienten in alkoholischer Lösung mitgeteilt. In ähnlicher Weise können auch technische Toluole untersucht werden, wenn die Genauigkeit durch die Mitauswertung der Extinktionskurven einer gesättigten wäßrigen Lösung der Probe zur genauen Bestimmung des Benzolgehaltes erhöht wird. Schließlich wird eine Methode zur Untersuchung eines Fünfstoffsystems aus Toluol, den drei isomeren Xylolen und Äthylbenzol abgeleitet.

---

[1]) Cereal Chem. **12**, 543 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 463 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 388 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 152 (1936). — [4]) Abh. Gesamtgebiete Hyg. 1936, H. 21, 1; durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1212 (1936). — [5]) Abh. Gesamtgebiete Hyg. 1936, H. 21, 30; durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1212 (1936).

Mit der Löslichkeit schwer löslicher Elektrolyte hat sich M. Haissinsky[1]) beschäftigt. Er teilt diese in drei Untergruppen ein: a) Carbonate, Sulfate und Chromate, b) Halogenide, c) Hydroxyde und Sulfide der Schwermetalle. Bei den ersten beiden Gruppen zeigen die in der Literatur angegebenen Werte gute Übereinstimmung, für die dritte Gruppe weichen die Werte für die Löslichkeit dagegen erheblich untereinander ab. Im einzelnen werden daher neue Meßergebnisse der Löslichkeit von Magnesium-, Mangan-, Silber-, Blei-, Zink-, Zinn-, Eisen- und Kupferhydroxyd sowie von Mangan-, Silber-, Blei-, Kupfer- und Quecksilbersulfid zusammengestellt wiedergegeben. Bei der Erörterung über die Genauigkeit der einzelnen Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit wird darauf hingewiesen, daß die Löslichkeiten kolloider Fällungen nicht als reelle Konstanten von genau definierter physikalischer Bedeutung angesehen werden können. H. Brückner.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Kolloidstoffen in Wasser, das auf deren Koagulation mit Alkohol-Äther-Gemischen beruht, haben A. W. Dumanski und A. P. Dumanskaja[2]) entwickelt. Es wurde mit wäßrigen Lösungen von Gelatine, Albumin, Stärke und Dextrin geprüft. Der Fehler beträgt nur etwa 0,5—2% der zu bestimmenden Menge. Eine allgemein gültige Arbeitsvorschrift kann nicht gegeben werden, es muß vielmehr für jedes Kolloid ein Dreiecksdiagramm für das System Kolloid-Alkohol-Äther bei vollständiger Koagulation aufgestellt werden. H. Brückner.

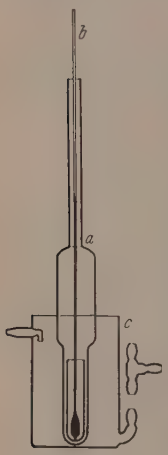


Abb. 31.

Dialyse. Einen einfachen Schnelldialysator[3]) der in Abb. 31 wiedergegebenen Art für die Untersuchung kleiner Flüssigkeitsmengen hat H. Lapp[4]) angegeben. Das Rührgestell a besteht aus einem Glasrohr, an welchem vier Glasstäbe in einer aus der Abbildung nicht erkennbaren Weise angeschmolzen sind. Diese nehmen die Diffusionshülse auf. In diese, welche die zu dialysierende Flüssigkeit enthält, taucht der Glasstab b. Das Dialysiergefäß c ist ein einfaches Überlaufgefäß. Weil während der Dialyse das Rührgestell mit der Diffusionshülse gedreht wird, während Stab und Dialysiergefäß feststehen, erreicht man, daß mit ein und derselben Drehbewegung sowohl die Flüssigkeit, gegen welche dialysiert wird, als auch die, welche dialysiert werden soll, kräftig durchgerührt werden.

Für die Wirksamkeit des Gerätes wird folgendes Beispiel angeführt. 30 *ccm* einer kolloiden Farbstofflösung, die 0,2% Eieralbumin und etwa 33% Pyridin enthielt, wurden gegen fließendes destilliertes Wasser zur Entfernung des Pyridins dialysiert. Als Diffusionshülse dient

[1]) Acta physicochimica (russ.) **3**, 517 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2312 (1936). — [2]) Schriften zentr. biochem. Forsch.-Inst. Nahrungs- u. Genußmittelind. (russ.) **3**, 406 (1933); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 507 (1936). — [3]) D. R. G. M. 1361394. — [4]) Chem. Fabrik **9**, 243 (1936).

ein Kollodiumsack von geringer Durchlässigkeit. Nach 60 min war der Pyridingehalt auf 1,7% gesunken, und nach 150 min wurden nur noch 0,04% Pyridin gefunden. Dabei wurde das Rührgestell mit einer Geschwindigkeit von etwa 200 Umdrehungen in der Minute gedreht. Während der Dialyse flossen etwa 600 *ccm* destilliertes Wasser durch das Dialysiergefäß. Wurde dieselbe Lösung in der gleichen Diffusionshülse ohne Rühren gegen fließendes Wasser dialysiert, so war erst nach 18 Stdn. die Lösung nahezu frei von Pyridin. Während dieser Zeit wurden etwa 20 *l* destilliertes Wasser verbraucht.

Auf ein einfaches Gerät für die Elektrodialyse hat F. E. Bartell[1]) hingewiesen. Es besteht aus einem etwa 20 *cm* langen und 6 *cm* weiten Glasrohr, das horizontal angeordnet ist und in das durch eine Öffnung in der Mitte ein Kollodiumsack mit der zu dialysierenden Flüssigkeit eingehängt wird. Die Zuführung des Stroms sowie des Wassers erfolgt von den beiden Seiten des Glasrohres, die mit Gummistopfen verschlossen sind.

Eine neue Vorrichtung, die als Uni-Apparatur bezeichnet wird, ermöglicht es, sämtliche Arbeiten auf dem Gebiet der Dialyse, Elektrodialyse, Osmose, Elektroosmose, Filtration und Elektrofiltration in einem einzigen Gerät durchzuführen[2]). Dieses Gerät wird von der Membranfilter-Gesellschaft m. b. H. Göttingen hergestellt und besteht aus verschiedenen Rundglaskammern, einer einfachen Haltevorrichtung und einem festen Gestell mit elektrischen Anschlußklemmen für die Elektrodialyse, Elektroosmose und Elektrofiltration. Nach dem Baukastenprinzip kann man durch Zusammenbauen verschiedener Teile den Apparat für sämtliche oben angeführten Arbeiten benutzen.

Als Membranen werden die bekannten Membranfilter nach Zsigmondy verwendet.

Für die Ultrafiltration von Arsentrisulfid-, Silberjodid- und Tonsolen kann nach einem Hinweis von H. J. C. Tendeloo[3]) Dauermatrizenpapier (Cyclostylepapier) mit einer Unterlage von Filtrierpapier Delta 366 verwendet werden. Dies stellt ein einfaches und billiges Ultrafiltrationsverfahren dar. Für Goldsole und Humuslösungen erwies es sich aber als nicht geeignet. H. Brückner.

Mikro-Elektrolyse. Fr. Hernler und R. Pfeningberger[4]) arbeiten die elektrolytische Abscheidung von kleinen Mengen einzelner Elemente kritisch durch. Sie benutzen zuerst einen von ihnen modifizierten Apparat von F. Pregl[5]). Die Netzkathode trägt keine angeschmolzenen Glaströpfchen und ist kleiner als bei Pregl; das Anoden-Ende ist schraubenförmig gewunden. Die Elektrodenenden werden nicht in Quecksilbernäpfchen gehängt, sondern in einen Halter eingeklemmt; dieser besteht aus zwei mit Isolierbelag versehenen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 247 (1936). — [2]) Chem. Ztg. **60**, 767 (1936). — [3]) Chem. Weekblad **33**, 294 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1973 (1936). — [4]) Mikrochemie **21**, 116 (1936). — [5]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 173 (1935).

Klemmen, die mittels Glasstäben seitlich schwenkbar mit einer in der Höhe verstellbaren Stativmuffe verbunden sind*). Als Elektrolysiergefäß dient eine Geräteglasprouvette von 12 *mm* ∅ und etwa 40 *mm* Höhe, die von einer am Stativ befestigten Federklemme gehalten wird. — Die Verfasser geben eine Vorrichtung zum Auswaschen der Elektroden bei Stromschluß an*). Sie besteht aus einer Bürette B, aus der die Waschflüssigkeit zunächst in das Gefäß des cylindrischen Tropftrichters T läuft. Das Ablaufrohr von T ist capillar ausgezogen und am Ende so weit abgebogen, daß die Mündung am Rohr eines bis auf den Boden des Elektrolysengefäßes reichenden Capillarhebers H anliegt, der in demselben doppelt durchbohrten Kork steckt wie der Ablauf von T. Der Kork ist an der Innenseite einer Klemme des Elektrodenhalters befestigt. Das andere Ende von H ist durch einen Quetschhahn verschließbar, so daß H stets mit Flüssigkeit gefüllt sein kann. Das Lumen von H ist möglichst gleich dem der Mündung von T (= 0,5—0,6 *mm*). Man wägt die Elektroden auf einer guten Kuhlmannwaage, die in einem mit Thermoregulator auf 23±1° C elektrisch geheizten Raum steht, nach etwa 10 min langem Hängen am Waagenhaken.

Kupferbestimmungen. Die untere Bestimmungsgrenze ist 50 γ unter Verwendung der oben erwähnten Modifikationen. Die Proben werden mit geeichten, in 0,01 *ccm* geteilten Pipetten abgemessen. Das verwendete Wasser ist in einer eigenen Apparatur mit Silberkühler 2mal destilliert. Die Elektroden werden nach jeder Bestimmung nach F. Pregl[1]) gereinigt, getrocknet und nur mit entfetteten Rehlederhandschuhen oder Platinspitzenpinzette angefaßt. a) Die Bestimmung aus schwefelsaurer Lösung erfolgt im allgemeinen nach F. Pregl. Je nach der Flüssigkeitsmenge wird mit 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure angesäuert. Das Gesamtvolumen beträgt ungefähr 2 *ccm*. Nach Stromschluß wird nur fast bis zum Sieden erhitzt[2]) und bei Kupfer-Einwagen über 0,5 *mg* 15—20 min, bei weniger Kupfer 5—10 min lang elektrolysiert. Während der letzten Minuten vor Abschalten des Stromes wird durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt. Das gilt auch für b) und c) (siehe unten). Bis zu 80 γ Kupfer sind die Ergebnisse recht befriedigend; meist sind die gefundenen Werte ein wenig zu niedrig. b) Die Bestimmung aus salpetersaurer Lösung[3]) (1—2 Tropfen konz. Salpetersäure auf etwa 2 *ccm* Gesamtvolumen) wird in dem gleichen Apparat wie oben ausgeführt, aber bei 3 -3,2 Volt. Vor Beginn der Elektrolyse werden 2 Tropfen Alkohol zugesetzt; während der Bestimmung wird nicht erwärmt, aber man läßt sie bei weniger als 0,5 *mg* Kupfer 15—20 min lang dauern. Die Werte sind immer etwas zu hoch. Auch hier liegt die untere Bestimmungsgrenze bei 50 γ. c) Die Bestimmung aus cyankalischer Lösung[4])

[1]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 188 (1930). — [2]) Siehe auch W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II, S. 151 (1936). A. Friedrich, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 129 (1933). — [3]) Siehe A. A. Benedetti-Pichler, diese Ztschrft. **62**, 321 (1923). F. Pregl, a. a. O., S. 190 (1930). — [4]) Siehe A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 7. Aufl., S. 161 (1927). — *) Zeichnung im Original.

wird in der Original-Preglapparatur wie folgt ausgeführt: Man versetzt die abgemessene Kupfersulfatlösung mit einer solchen Menge 3%iger Kaliumcyanidlösung, daß der entstandene Niederschlag eben wieder in Lösung geht, ferner mit 10 Tropfen n-Ammoniumsulfatlösung. Man erwärmt nur so schwach, daß sich der Elektrolyt gerade noch bewegt; die Spannung beträgt 4 Volt. Die Werte sind sehr befriedigend. d) Bestimmung aus ammoniakalischer Lösung[1]). Man gibt zum eingemessenen Elektrolyten 0,5 *ccm* konz. Ammoniak, 10 Tropfen n-Ammoniumcarbonatlösung und elektrolysiert in der Hitze 10 min bei 2 Volt. Nachher wird bei Stromschluß so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Ampèremeter keinen Ausschlag zeigt. Dann werden die Elektroden herausgenommen, mit Hilfe der oben beschriebenen Vorrichtung gewaschen, getrocknet und gewogen. Bis hinunter zu 50 γ erhält man sehr gute Werte.

Die Goldbestimmung von K. Fuchs[2]) gibt im Apparat von Hernler und Pfeningberger sehr gute Werte bis zu Goldmengen von 20 γ. Man elektrolysiert in der Siedehitze 8—15 min bei 3,5 V und wäscht mit der oben erwähnten Vorrichtung aus. Die Kathode wird vor jeder Bestimmung gereinigt, wobei der Goldbeschlag nach F. M. Perkin und W. C. Prebble[3]) mit wasserstoffperoxydhaltiger Cyankaliumlösung entfernt wird.

Für Quecksilber eignet sich eine Modifikation des Verfahrens von A. Verdino[4]) am besten: Die Netzkathode von Hernler und Pfeningberger wird mit mindestens 1 *mg* Gold beladen. Die Elektrolyse dauert bei 3 Volt Spannung 40 min bis 1 Stde. Nach dieser Zeit wird mit 30 *ccm* Wasser ausgewaschen, das Gefäß leergehebert und erst dann der Strom abgeschaltet. Die Kathode wird bei Quecksilbermengen bis 0,1 *mg* dadurch getrocknet, daß sie feucht in einen mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator gestellt wird, der auch ein Schälchen mit reinem Quecksilber enthält[5]). Die Elektrode bleibt bis zum Eintreten der Gewichtskonstanz im Exsiccator, was 2 Stdn. dauern kann. Bei Quecksilbermengen unter 0,1 *mg* wird die Elektrode mit Alkohol gewaschen und ist nach 10 min langem Stehen im Exsiccator gewichtskonstant; man wägt möglichst rasch. Die Werte sind sehr gut, die untere Bestimmungsgrenze liegt bei 50 γ Quecksilber. (Jede Arbeitsweise ist durch eine Tabelle belegt.)

Den Nachweis kleiner Arsenmengen durch elektrolytische Reduktion bearbeiten M. T. Koslowsky und A. J. Penner[6]). Sie

---

[1]) Siehe A. Okáč, diese Ztschrft. **88**, 108 (1932). — [2]) Mikrochemie **1**, 86 (1923). — [3]) Elektrochem. Ztschrft. **11**, 69 (1904). — [4]) Mikrochemie **6**, 5 (1928); vergl. diese Ztschrft. **83**, 310 (1931). — [5]) V. Borelli, Gazz. chim. ital. **37**, I, 425 (1907); vergl. diese Ztschrft. **89**, 109 (1932). — [6]) Mikrochemie **19**, 89 (1936). Siehe hierzu C. L. Bloxam, Quart. Journ. Chem. Soc. **13**, 12, 338 (1861); vergl. auch diese Ztschrft. **1**, 465, 484 (1862). T. E. Thorpe, Proc. Chem. Soc. **19**, 183 (1903); Journ. of Chem. Soc. (London) **83**, 974 (1903); vergl. diese Ztschrft. **46**, 208 (1907). S. R. Trotman, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 177 (1904). H. J. S. Sand und J. E. Hackford, Journ. of Chem. Soc. (London) **85**, 1018 (1904); vergl. diese Ztschrft. **46**, 208 (1907).

bestätigen die Angaben von C. Mai und H. Hurt[1]), daß ein elektrolytischer Arsennachweis ohne Trennung von Kathoden- und Anodenraum unmöglich ist, wenn man mit Platinelektroden arbeitet. Wohl aber ist dies möglich, wenn man unter diesen Bedingungen sowohl bei ArsenIII als bei ArsenV Quecksilber als Kathodenmaterial verwendet. Der gebildete Arsenwasserstoff wird entweder durch seine Absorbierbarkeit oder durch Spiegelbildung nachgewiesen. Es wird die Angabe von H. Reckleben, G. Lockemann und A. Eckardt[2]) bestätigt, daß Silbernitrat den Arsenwasserstoff am besten absorbiert und daß etwa vorhandener Schwefelwasserstoff vor der Umsetzung des Arsenwasserstoffs mit Silbernitrat nicht entfernt werden darf. Das beste Absorptionsgefäß ist die von Mai und Hurt empfohlene 7 Kugel-Röhre. (Zeichnung im Original.) Als Elektrolysengefäß[3]) dient ein konisches Probiergläschen (⌀ 2—2,5 *cm*, Höhe 10—12 *cm*), in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen ist; er stellt den Stromanschluß an das Quecksilber[4]) her, das sich als Kathode in der Kegelspitze des Röhrchens befindet. Die Mündung des Rohres ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch Bohrung 1 geht das Rohr eines Tropftrichterchens, durch 2 das Gasableitungsrohr, durch 3 ein Platindraht, der eine Platin-Anodenplatte trägt. Das Gasableitungsrohr ist durch ein Glaswolle enthaltendes Röhrchen mit dem 7 Kugel-Apparat verbunden. Als Elektrolyt dienen 30 *ccm* 12%ige Schwefelsäure[5]). Während der bei 3—4 Amp. und etwa 12 Volt stattfindenden Elektrolyse taucht der Zersetzungsapparat in ein Gefäß mit kaltem Leitungswasser. Bei der Elektrolyse einer Lösung von geringem Arsentrioxydgehalt schwärzt sich die Silbernitratlösung schon nach 1—2 min stark. Die Erfassungsgrenze von 0,25 *mg* Arsentrioxyd sinkt durch Zusatz von wenig Äthylalkohol, Glucose oder dergl. zum Elektrolyten auf 0,05 *mg* As_2O_3.

Der Nachweis kleiner Arsenmengen wird durch Trennung von Anoden- und Kathodenraum verfeinert[6]): Ein 150*ccm*-Weithalskolben hat einen eingestülpten Boden, an dessen Rand ein Platindraht eingeschmolzen ist. Er stellt den Kontakt mit dem Quecksilber her, das die ringförmige, durch die Einstülpung gebildete Rinne erfüllt. Von den drei Bohrungen des Stopfens sind 1 und 2 wie beim ersten Apparat ausgestattet, in 3 (mittlere Öffnung) steckt ein oben offenes Glasrohr, dessen Unterende glockenförmig erweitert ist[7]). Durch das Rohr 3 geht der Platindraht, an dem das innerhalb der Glocke hängende Platin-Anodenplättchen befestigt ist. Die Anode soll in den Elektrolyten (etwa 50 *ccm* 12%ige Schwefelsäure) nur 1—2 *mm* tief eintauchen. Das Ableitungsrohr kann mit dem 7 Kugel-Rohr oder mit einer Marshröhre verbunden sein. Bei der Elektrolyse tritt der entstehende Sauerstoff (+ Ozon) durch Rohr 3 in die Außenluft, während sich der Wasserstoff (+ Arsenwasser-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußm. **9**, 193 (1905); vergl. diese Ztschrft. **44**, 321 (1905). Weiteres Schrifttum im Original. — [2]) Diese Ztschrft. **46**, 671 (1907). — [3]) Abb. 1 im Original. — [4]) Durch Waschen mit Salpetersäure gereinigt. — [5]) C. Mai und H. Hurt, a. a. O. — [6]) Abb. 2 im Original. — [7]) Das Ende des Tropftrichterrohres ist der Glocke entsprechend abgebogen.

stoff) im Kolben sammelt und nur durch 2 entweicht. Hierbei entsteht im Kolben ein Druck, durch den sich der Elektrolyt in der Glocke hebt und die ganze Anode bedeckt. Nach ½stündiger Elektrolyse[1]) wird die Probelösung durch 1 eingelassen. Liegt Arsen(III oder V) vor, so schwärzt sich die Silbernitratlösung schon nach wenigen Minuten intensiv. Nach 3stündiger Elektrolyse[2]) sind bis zu 0,9 γ Arsentrioxyd nachweisbar; es läßt sich aber noch eine Grenzkonzentration von 1:100000000 erreichen. Auch in den beiden neuen Apparaten wird in alkalischer Lösung nur ArsenIII, nicht aber ArsenV reduziert, was mit dem Befund von E. Covelli[3]) übereinstimmt. P. Haas.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann. H. Hölemann. P. Haas.

Kobalt und Nickel. Die colorimetrische Bestimmung von Kobalt in metallischem Nickel läßt sich nach einer neuen Methode von J. J. Lurje und M. J. Troitzkaja[4]) rasch und genau ausführen, wenn man zu einer Lösung des Nickels genügend Natriumpyrophosphat und Ammoniumrhodanid gibt, mit dem gleichen Volum Aceton vermischt und schüttelt. Die obere, spezifisch leichtere Schicht enthält dann das Kobalt mit blauer Farbe gelöst, die mit der von Standardlösungen verglichen wird.

Die Versuche der Verfasser ergaben, daß auf 0,1 *g* Nickel 1 *g* Natriumpyrophosphat und 5 *g* Ammonrhodanid erforderlich sind, um das Kobalt quantitativ von Nickel zu trennen. Die Menge an Natriumpyrophosphat soll so klein wie möglich sein, umgekehrt bleibt bei Mangel an Rhodanid ein Teil des Kobalts in der unteren, spezifisch schweren Schicht, aus der es durch erneutes Schütteln mit Wasser-Aceton-Gemisch schließlich praktisch ganz entfernt werden kann. Die Lösungen sollen neutral sein. In saurer Lösung wird die Acetonschicht grün und ein größerer Teil des Nickels geht in die obere Schicht über. In ammoniakalischer Lösung entsteht Blaufärbung durch die komplexe Ammoniak-Nickelverbindung. Pyrophosphat allein färbt eine Kobaltlösung blauviolett, während eine Nickellösung gelbgrün wird. Gibt man das gleiche Volumen Aceton zu, so entstehen wie vorher gefärbte Niederschläge, wobei die Kobaltfällung quantitativ ist. Bei Zusatz von Ammoniumrhodanid geht dann das Kobalt als colorimetrierbare Rhodanverbindung $[(NH_4)_2Co(CNS)_4]$ in die obere Wasser-Aceton-Schicht über.

Analysenvorschrift: Je nach der Reinheit versetzt man von Reinnickel 4 *g*, von weniger reinem Nickel 1—1,5 *g* in einem Becherglas mit 20 bezw. 10 *ccm* Salpetersäure (3:2). Nach beendeter Lösung wird mit 10 *ccm* konz. Salzsäure zur Trockne verdampft. Dies wird noch zweimal

[1]) Reinheitskontrolle der Reagenzien. — [2]) Blindversuch ebenso lang. — [3]) Chem. Ztg. **33**, 1209 (1909); vergl. auch diese Ztschrft. **52**, 227 (1913). — [4]) Mikrochemie **22**, 101 (1937).

mit je 5 *ccm* konz. Salzsäure wiederholt. Der Trockenrückstand wird mit 3—5 *ccm* Salzsäure angefeuchtet und gelinde erhitzt; nach Zugabe von 50 *ccm* heißem Wasser erhitzt man weiter bis zur vollständigen Lösung der Chloride, während etwas Kohle und Kieselsäure ungelöst bleiben. Ohne zu filtrieren gibt man die abgekühlte Lösung in einen 1000 *ccm*-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Je 25 *ccm* dieser durchgeschüttelten Lösung werden in kleinen Kolben von 50 –100 *ccm* Fassung auf 10 *ccm* eingeengt, zur Abscheidung des Kupfers mit einigen Krystallen Ammoniumrhodanid und wenig Natriumsulfit versetzt und auf 80—90° C erwärmt, bis die Farbe der Lösung rein grün wird. Nach dem Abkühlen setzt man zu jeder Probe 1 *g* Natriumpyrophosphat, nach dessen Lösung noch 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und dann tropfenweise 12%iges Ammoniak bis zur Rotfärbung. Hierauf gibt man 5 *g* Ammoniumrhodanid zu. Nach erfolgter Lösung verdünnt man auf 15 *ccm*, mischt gut, setzt 15 *ccm* reines Aceton zu und schüttelt kräftig während 1—2 min. Beim Stehen trennt sich der Flascheninhalt in zwei Schichten, und zwar in die durch Kobalt blau gefärbte, leichte obere Wasser-Aceton-Schicht und eine untere dicke grüne Masse.

Nach 2—3 min gießt man die obere Schicht quantitativ in 30 *ccm* fassende Eggertzröhren, wobei etwa mitübergehende Teilchen der Unterschicht nicht stören. Zum Vergleich gibt man in ein kleines Kölbchen 3 *g* Ammoniumrhodanid und 12—13 *ccm* Wasser nebst 15 *ccm* Aceton und 1 Tropfen Ammoniak und gießt diese Mischung ebenfalls in eine Eggertzröhre. Dort wird tropfenweise unter jedesmaligem guten Durchrühren eine Kobaltchlorürlösung von bekanntem Gehalt zugesetzt, bis vor einem weißen Hintergrund Gleichheit in der Farbtiefe mit der Analysenlösung besteht.

Um eine etwaige Beeinflussung der Kobaltbestimmung durch Nickel festzustellen, fällten die Verfasser eine wie vorher bereitete, 50 *ccm* betragende Anfangslösung nach Zusatz von Ferrichloridlösung (entsprechend 0,05 *g* Fe) mit genügend α-Nitroso-β-naphthollösung, brachten den abfiltrierten, ausgewaschenen und verglühten Niederschlag durch Erhitzen mit 5 *ccm* Salzsäure wieder in Lösung, verdünnten diese auf 1000 *ccm* und verfuhren dann mit einem aliquoten Teil davon genau wie vorher. Die Übereinstimmung zwischen beiden Vorbereitungsarten war absolut, wie die auszugsweise angeführten Zahlen wiedergeben.

Art der Probe	Ni anwesend	Co gefunden	
		a) direkt	b) nach vorheriger Abscheidung durch α-Nitroso-β-napthol
	g	*mg*	*mg*
Elektrolytnickel .	0,10	0,23—24	0,23—24
Geschmolzen Nr. 1	0,05	0,30—31	0,31—32
Geschmolzen Nr. 2	0,05	0,43—45	0,43—45
Rondels	0,05	0,20—22	0,20—22

Die Methode selbst wurde mit einer eigens dazu hergestellten Kobaltlösung und einer Lösung von zweimal mit Dimethylglyoxim gefälltem Nickel in Salzsäure ausprobiert. Die Übereinstimmung zwischen vorhandenem und gefundenem Kobalt war ebensogut wie vorher.

Eine andere Art, das Kobalt durch Sonderfällung aus der Stahllösung zu isolieren, wird von B. S. Evans[1]) angegeben. Mit einer Lösung von α-Nitroso-β-naphthol in Phosphorsäure werden aus der sauren oxydierten Stahllösung neben dem Kobalt nur Kupfer und EisenII gefällt. Der bisher stark störende Faktor bei dieser Fällung, das Eisen, wird dadurch beseitigt und das Kobalt läßt sich aus dem Niederschlag leicht in reinen Zustand überführen und nach der später beschriebenen Methode des Verfassers titrieren. Mit der essigsauren Lösung von α-Nitroso-β-naphthol fällt man gewöhnlich das Kobalt aus salzsaurer Lösung; mit der hier verwendeten Lösung des Reagenses in sirupöser Phosphorsäure kann man ebenso gut in salpetersaurer Lösung fällen, die aber frei von Stickoxyden sein muß. Eine Schwierigkeit bei der neuen Fällung ist, daß das Reagens zusammen mit dem Kobaltkomplex ausfällt. Die Fällung muß deshalb langsam unter fortgesetztem Umrühren oder Schwenken des Gefäßes erfolgen. Beim ersten Zusatz der Reagenslösung wird die Stahllösung dunkel, bei stetig weiterem Zusatz bildet sich eine immer stärker werdende rote Trübung, die schließlich zu einem festen Schaumgebilde zusammengeht. Wenn eine gewisse Menge der Reagenslösung zugesetzt ist, wird der Schaum dunkler, bricht auseinander, verdichtet sich und steigt in harziger Form an die Oberfläche der Lösung. Die Fällung ist damit beendet.

Die Bestimmung des Kobalts gestaltet sich nun wie folgt. Je nach der zu erwartenden Kobaltmenge werden bis zu 5 *g* Stahl mit 75 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) (für 5 *g* Stahl) 10 min gekocht, dann kühlt man ab und setzt 0,5 *g* Harnstoff hinzu; die Reagenslösung, die nicht älter als 3 Tage sein darf, bereitet man durch Auflösen von je 3,5 *g* Nitrosonaphthol in 50 *ccm* sirupöser Phosphorsäure. Man erhitzt dabei unter Umrühren mit einem Thermometer bis auf 60° C, dann kühlt man ab. Die Stahllösung wird auf 100 *ccm* verdünnt und dann unter fortgesetztem Bewegen in kurzen Pausen mit je 1—2 *ccm* der Reagenslösung versetzt, bis die vorher erwähnte Erscheinung des Harzigwerdens auftritt. Der Sicherheit halber gibt man jetzt noch 3—4 *ccm* Reagenslösung mehr zu. Dann wird mit etwa dem gleichen Volumen 20%iger Essigsäure verdünnt, umgeschwenkt und mit weiteren 3 *ccm* Reagenslösung versetzt. Dieser letzte Zusatz erwies sich als nötig, weil bei dessen Auslassung die Ergebnisse leicht zu niedrig werden können. Man läßt während wenigstens 20 bis zu 25 min unter gelegentlichem Umrühren kalt stehen, filtriert dann auf Papier ab und wäscht den Niederschlag sorgfältig mit kalter 5%iger Salpetersäure aus, die man durch Verdünnen von konz. Salpetersäure bereitet, die vorher 15 min ausgekocht worden ist. Der so erhaltene fast schwarze und stark wasserhaltige Niederschlag wird in

[1]) Analyst 62, 363 (1937).

einer geräumigen Platinschale getrocknet und dann bei nicht zu hoher Temperatur verascht. Bei Anwesenheit von Vanadin, Molybdän oder Wolfram, die auch stören, schmelzt man jetzt mit einer passenden Schmelzmischung, nimmt die Schmelze mit heißem Wasser auf, filtriert, wäscht den Rückstand mit heißem Wasser aus und verascht ihn erneut in derselben Platinschale. Bei Abwesenheit der drei Stahlhärtungsmetalle kann diese Schmelzoperation wegfallen. Nun schmelzt man den kohlefreien Rückstand mit Kaliumbisulfat so lange, bis sich schaumiges Kaliumsulfat an der Schmelzoberfläche bildet. Wenn Kobalt in nennenswerter Menge vorhanden ist, so ist die Schmelze heiß blaß und nach dem Erkalten rot. Da alle Stähle mehr oder weniger Kupfer enthalten, scheidet man dies jetzt ab, indem man die Schmelze in Wasser löst und die Lösung in einem Kolben unter Erhitzen bis zum Kochen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Wenn sich der Niederschlag zusammengeballt hat, filtriert man ab und wäscht ihn mit heißem Wasser aus. Aus dem kobalthaltigen Filtrat verkocht man den Schwefelwasserstoff, versetzt es mit 25 *ccm* ausgekochter 20%iger Salpetersäure und kocht es auf etwa 100 *ccm* ein.

Nach dem Abkühlen wird in dieser Lösung zur Entfernung von etwaigen Verunreinigungen eine zweite Fällung mit der Reagenslösung in genau derselben Weise wie die erste gemacht, aber ohne Zusatz von Harnstoff. Der gebildete Niederschlag, der karminrot sein soll, wird nach dem Absitzen abfiltriert und ausgewaschen. Die Mutterfiltrate beider Fällungen prüft man auf Reagensüberschuß bezw. Vollständigkeit der Kobaltfällung, indem man von jedem zweimal 25 *ccm* abmißt und den einen Teil mit einer etwa 0,2 m-Co-Lösung versetzt. Diese Lösung muß sich dann im Aussehen gegenüber der unveränderten nach einiger Zeit ändern, was beim zweiten Filtrat immer der Fall ist. Beim ersten Mutterfiltrat trifft das trotz vollständiger Kobaltfällung nicht immer zu, denn anscheinend fällt hier der Reagensüberschuß bisweilen mit dem Kobaltkomplex zusammen aus oder er wird zerstört.

Der ausgewaschene Niederschlag wird dieses Mal in einem Porzellantiegel mit dem Filter getrocknet und dann geglüht, bis sicher alle Kohle verbrannt ist. Der Rückstand soll schwarz sein, er kann aber weiße oder blaue Stellen enthalten, die anscheinend von Phosphorsäure herrühren. Nach dem Abkühlen wird er mit 10 *ccm* konz. Salzsäure übergossen und der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt und erwärmt. Dabei geht Kobalt mit der bekannten blauen Farbe in Lösung. Darauf wird das Uhrglas abgespült und der Tiegelinhalt auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. An den Tiegelseiten läßt man dann 15 Tropfen konz. Salpetersäure herunterfließen und dampft wieder zur Trockne; dann nimmt man mit 2 Tropfen Salpetersäure und etwa 10 *ccm* heißem Wasser auf, spült die bisweilen trübe Lösung in ein Becherglas über und kühlt ab zur Abscheidung der noch vorhandenen geringen Menge Eisen, die zwar die nachfolgende Titration des Kobalts kaum beeinflußt, aber doch die Erkennung des Endpunkts infolge der entstehenden Trübung erschwert.

Zur Abscheidung des Eisens gibt man tropfenweise eine Aufschlämmung von Bariumcarbonat zu, bis ein geringer Teil davon ungelöst bleibt, der dann die noch vorhanden gewesene Spur Eisen mitgefällt enthält. Man filtriert und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus. Der Verfasser benutzt keine der bekannten gravimetrischen, sondern eine von ihm ausgearbeitete volumetrische Methode zur Bestimmung des Kobalts, die auf der Titration des Kobalticyanids bei Gegenwart von Borax beruht, ein Verfahren, das sich auf eine Arbeit von E. Rupp und F. Pfenning[1]) stützt. Diese Forscher konnten jedoch nur schwierig zu einem Endpunkt gelangen, weshalb Evans andere Mittel versuchte, um die Überführung des Kobalts in das komplexe Cyanid gefahrlos auszuführen. Zum Alkalischmachen der Lösung wurde an Stelle des Ammoniaks zuerst Natriumhydroxyd, dann Natriumcarbonat erfolglos verwendet; Natriumbicarbonat war schon besser und schließlich gelang es bei Gegenwart von überschüssigem Borax, einen roten Niederschlag zu erhalten, der ohne Silberzusatz mit Cyanid titriert werden konnte. Die Boraxlösung muß hier in einem Guß zugegeben werden; bei allmählichem Zusatz kann sich ein blauer Niederschlag bilden, der in Cyanid nicht leicht löslich ist. Auf dieser Reaktion gründet sich das neue Verfahren, bei dem die Überführung des Kobalts in das komplexe Cyanid durch den Luftsauerstoff bewirkt und das als Indikator dienende Kaliumjodid vor der Titration mit Cyanid zugesetzt wird. Der Cyanidverbrauch entspricht dann einem Verhältnis von 1 Co:5 CN.

Zur Titration des Kobalts wird dessen schwach saure in einem Kölbchen befindliche Lösung mit 20 *ccm* gesättigter, wäßriger Lösung von Borax in einem Guß unter Umschwenken versetzt; dadurch entsteht ein blaßroter Niederschlag. Man setzt dann 10 *ccm* 4%iger wäßriger Kaliumjodidlösung zu und titriert mit einer Cyanidlösung, die 16,8 *g* KCN und etwa 10 *g* NaOH in 3500 *ccm* enthält, bis der Niederschlag verschwunden und die Lösung nur noch schwach trüb ist. Die verbrauchte Cyanidmenge V wird abgelesen. Dann gibt man Cyanid im Überschuß zu, so daß die ganze Menge nicht weniger als 1,3 V + 5 beträgt. Zu dem Flascheninhalt gibt man jetzt 10 *ccm* wäßrige Natriumcarbonatlösung und saugt oder preßt einen kräftigen Luftstrom während 6 min durch. Bei weniger als 5 min ist die Komplexbildung noch nicht vollendet, bei mehr als 7 min werden die Resultate leicht etwas zu hoch. Nach den angegebenen 6 min spült man die Einleitevorrichtung ab und versetzt mit einem Gemisch von 10 *ccm* Ammoniak (1:1) und 25 *ccm* 20%iger Ammoniumchloridlösung, worauf mit Silbernitratlösung (5,792 *g* $AgNO_3$ im Liter) titriert wird bis zur bleibenden Opalescenz. Darauf titriert man tropfenweise unter gutem Schwenken mit Cyanidlösung weiter bis zur Klärung. Dies ist der Endpunkt.

Zur Titerstellung der Cyanidlösung läßt man in die austitrierte Lösung wieder 0,5 *ccm* weniger Cyanidlösung als der Gesamtverbrauch betrug, einfließen, titriert mit der Silberlösung bis zur Opalescenz, dann wieder mit Cyanidlösung bis zur Klärung und weiter tropfenweise mit

[1]) Chem. Ztg. **34**, 322 (1910); vergl. diese Ztschrft. **62**, 25 (1923).

beiden Lösungen, bis der vorher notierte Gesamtverbrauch an Cyanid erreicht ist. Aus der Differenz zwischen dem Gesamtcyanidverbrauch und der Menge, die sich bei der ersten Titration aus dem Silberverbrauch errechnet, erhält man das dem vorhandenen Kobalt entsprechende Cyanid. Multiplikation der Kubikzentimeter Silbernitratlösung mit 0,803 ergibt die Kobaltmenge in Milligramm. Die angeführten Beleganalysen, die mit 50 bis 2 *mg* Co ausgeführt wurden, stimmen mit den berechneten Werten sehr gut überein. Etwa vorhandenes Nickel wird selbstverständlich mittitriert. Um dessen Menge zu erfahren, gibt der Verfasser ein cyanometrisches Titrationsverfahren an zur Bestimmung von Nickel neben Kobalt.

Die Nickel-Kobaltlösung wird schwach ammoniakalisch gemacht, mit Kaliumcyanidlösung im Überfluß und mit einigen Tropfen 20%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und 5 min gekocht. Hierdurch wird das Kobalt in das stabile Kobalticyanid übergeführt. Zu der Lösung gibt man jetzt 10 *ccm* Ammoniak (1:1), dann 10 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd und kocht wiederum gelinde während 10 min. Diese Behandlung erfordert sorgfältige Ausführung, denn einerseits muß das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zerstört werden, andererseits darf aber das Ammoniak nicht zu weit verkocht werden, weil sich sonst Nickel-Kobalticyanid als weißer Niederschlag ausscheiden kann, der sich in einem geringen Überschuß von Ammoniak nicht mehr leicht auflöst und darum die Titration verzögert. Man kühlt die Lösung ab, versetzt sie mit einigen Tropfen Citronensäurelösung (100 *g* in 200 *ccm*), dann mit 10 *ccm* Ammoniak (1:1) und 10 *ccm* 4%iger Kaliumjodidlösung und verdünnt auf 250—300 *ccm*. Darauf wird wie folgt titriert: Man läßt Kaliumcyanidlösung einfließen, bis die Lösung farblos wird, und dann 1—2 *ccm* Silbernitratlösung. Die dadurch entstehende Trübung beseitigt man mit Cyanid. Sollte sich vorher Nickel-Kobalticyanid gebildet haben, so wird dieses hier als Trübung sichtbar, die auf Zusatz von etwas mehr Cyanid und Stehenlassen unter gelegentlichem Umschwenken verschwindet. Jetzt setzt man wieder Silbernitrat zu bis zur Opalescenz und dann tropfenweise Cyanidlösung bis zur Klärung. Der Silbernitratwert der gesamten verbrauchten Cyanidlösung wird unter Benutzung der austitrierten Lösung auf dieselbe Weise ermittelt wie bei der Kobalttitration. Die Differenz in *ccm* zwischen den beiden Silbernitrattitrationen (Stellung minus Rücktitration) ergibt direkt das vorhandene Nickel in *mg*. Aus der Differenz zwischen (Co + Ni) und Ni ergibt sich das Kobalt. Die Beleganalysen zeigen auch hier sehr gute Werte.

Eine von E. N. Deutschman[1]) stammende Anweisung zur Bestimmung kleiner Mengen von Nickel und Kobalt in Eisenerzen ist in ihrem ersten Teil unbrauchbar, denn es ist ausgeschlossen, daß man kleine Mengen von Nickel und Kobalt selbst durch mehrfache Fällung mit Ammoniak quantitativ von viel Eisenoxydhydrat trennen

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) 8, 1096 (1935); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 4270 (1937).

kann. Die angeführten Bestimmungsweisen für Nickel und Kobalt bringen nichts Neues.

Zur qualitativen Prüfung auf Kobalt-Ionen gibt man nach A. W. Wolokitin[1]) zu der auf Kobalt zu prüfenden Lösung einige Magnesiumchloridkryställchen. Bei Anwesenheit von Kobalt nehmen diese sofort eine grünblaue Färbung an, die im durchscheinenden Licht gut zu beobachten ist. Erwärmen begünstigt die Reaktion, die durch Eisen, Chrom und Nickel nicht gestört wird. Calciumchlorid ($CaCl_2 . 6 H_2O$) wirkt ähnlich, aber schwächer.

Eine neue Methode zur indirekten volumetrischen Bestimmung von Nickel stammt von S. Ishimaru[2]). Nach entsprechender Vorbereitung der Lösung wird das Nickel zuerst mit Dimethylglyoxim als Oxim gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, mit 6 n-Schwefelsäure behandelt und die Lösung mit 0,1 n-Kaliumdichromatlösung im Überschuß versetzt. Man verdünnt mit 3 n-Schwefelsäure und erwärmt bedeckt auf dem Wasserbad, dann kocht man 10 min und kühlt auf 20^0 C ab. Das Nickeloxim geht dabei unter vollständiger Zersetzung in Lösung. Das zur Oxydation des Nickeloxims benötigte Dichromat wird dann bestimmt, indem eine gemessene Menge Ferrosulfatlösung zugesetzt und der Überschuß davon mit Permanganat zurücktitriert wird. Die Stellung erfolgt auf gleiche Weise. 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumdichromatlösung entspricht 0,240 *mg* Nickel.

Nach Angaben von L. Wolkowa und J. Schmulewitsch[3]) stören schon 0,03% Kupfer bei der titrimetrischen Bestimmung von Nickel im Stahl nach Moore. Sie lösen deshalb 1 *g* Stahl in Schwefelsäure (1:5), scheiden das Kupfer durch Kochen mit Aluminiumfolie ab und filtrieren. Das zum Sieden gebrachte Filtrat wird mit 2 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und 2 *ccm* konz. Salzsäure versetzt; die Stickoxyde werden verkocht. Dann gibt man zu der abgekühlten Lösung entweder 50 *ccm* 20%ige Citronensäurelösung und dann 25%iges Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion oder etwa 120 *ccm* 6%ige Natriumpyrophosphatlösung bis zum Auflösen des Niederschlags hinzu, hierauf 2 *ccm* titrierte Silbernitratlösung und 3 *ccm* 2%ige Kaliumjodidlösung und titriert nach Moore.

Als Schnellmethode zur Bestimmung von Nickel in Schwarzmetallen empfehlen A. T. Ssweschnikow und J. W. Smirnowa[4]) 1,25 *g* Substanz in einem 250 *ccm*-Meßkolben mit 25 *ccm* Salpetersäure (D 1,17) und 10 *ccm* Salzsäure (1:1) in Lösung zu bringen, 100 *ccm* gesättigte Ammoniumchloridlösung zuzusetzen, zum Sieden zu erhitzen und darauf schnell abzukühlen. Dann fällt man das Eisen durch Zusatz von 30 *ccm* 25%igem Ammoniak, füllt zur Marke auf, schüttelt gut durch und filtriert durch ein trockenes Filter. 100 *ccm* des Filtrats werden mit

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 1095 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4270 (1937). — [2]) Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 1936, S. 493; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4133 (1937). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 668 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 260 (1937). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1250 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4537 (1937).

Säure bis zu nur noch schwach alkalischer Reaktion versetzt, zum Sieden erhitzt und mit schwach ammoniakalischer Dimethylglyoximlösung gefällt. Nach 10 min wird der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die Kieselsäure soll hierbei nicht stören.

Für die Bestimmung von Nickel in nickelhaltigen Edelstählen bringt I. I. Pomeranz[1]) 1 *g* davon in Lösung und fällt mit Dimethylglyoxim. Der Niederschlag wird abfiltriert und in Salpetersäure gelöst. Zu der gekühlten Lösung setzt man 1—2 Tropfen Salzsäure, etwas Weinsäure, 0,5 *ccm* einer 0,6%igen Silbernitratlösung und dann so lange Ammoniak, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden ist. Nach dem Abkühlen setzt man 2 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert möglichst schnell unter ständigem Schütteln bis zum Verschwinden der Opalescenz mit einer Lösung von 4,5 *g* Kaliumcyanid und 5 *g* Kaliumhydroxyd im Liter.

R. D. Midson[2]) bestimmt auf dieselbe Weise das Nickel in Erzen. Er schließt mit Salpetersäure auf und raucht die Lösung mit Schwefelsäure ab, nimmt dann mit Wasser auf und kocht zur Abscheidung des Kupfers mit einem Streifen Aluminiumblech 20 min lang. Die Lösung wird mit Salpetersäure oxydiert und nach Zusatz von Weinsäure, Ammoniumchlorid und Ammoniak mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, in heißer Salpetersäure gelöst und die Lösung in ähnlicher Weise wie vorher titriert. W. M. Hartmann.

Mangan und Chrom. Für die titrimetrische Bestimmung des Mangans nach Volhard in Mangan- und Eisenmanganerzen schlagen A. Tscharowa und J. J. Dundur[3]) vor, das Zinkoxyd durch Marmormehl zu ersetzen. Die Ergebnisse sollen meistens nur $\pm$ 0,1% von der genannten Methode abweisen.

Für die Bestimmung von Mangan und Chrom in derselben Einwage gibt A. W. Kugel[4]) eine Vorschrift für Stähle mit nicht mehr als 1,5% Mangan und Chrom.

In einem 500 *ccm*-Kolben löst man 1 *g* Stahlspäne in 30 *ccm* einer Säuremischung aus 200 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84), 100 *ccm* Phosphorsäure (D 1,70) und 600 *ccm* Wasser. Nach erfolgter Lösung oxydiert man mit 5 *ccm* Salpetersäure (D 1,40) und verkocht die Stickoxyde. Darauf versetzt man mit 100 *ccm* heißem Wasser, 10 *ccm* 8%iger Silbernitratlösung und 15 *ccm* 20%iger Ammoniumpersulfatlösung und erhitzt zum Sieden. Jetzt gibt man 150 *ccm* kaltes Wasser hinzu, kühlt auf Zimmertemperatur ab und titriert sofort mit einer um das 3—5fache stärkeren Natriumarsenitlösung wie gewöhnlich bis zur rein gelben Farbe. Beim Zögern mit der Titration werden die Manganwerte zu hoch. Die

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 966 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5000 (1937). — [2]) Chem. Eng. Mining. Rev. **29**, 196 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 632 (1937). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1014 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4270 (1937). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1245 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4537 (1937).

austitrierte Lösung wird abermals zum Sieden erhitzt und bei ausbleibender Rötung mit 2–3 *ccm* Ammoniumpersulfatlösung versetzt. Nun gibt man 5 *ccm* 2,5%ige Natriumchloridlösung zu, kocht bis zum Verschwinden der Rötung, kühlt innerhalb 5 min ab und titriert das Chromat mit Mohrschem Salz und Permanganat.

Bei der Manganbestimmung nach der Persulfat-Silbernitratmethode erhält man nach den Beleganalysen von M. K. Tschukawin[1]) genauere Werte ohne Verwendung von Natriumchlorid. Gibt man letzteres doch zu, so entstehen durch Adsorption von Mangansäure durch das Silberchlorid Fehler, welche die zulässige Grenze überschreiten.

W. M. Hartmann.

Über die Bestimmung von Wismut in Zink, Kupfer und Messing veröffentlichte A. W. Kugel[2]) eine neue Methode, nach der die Genauigkeit von $\pm$ 0,001 auf $\pm$0,0005% gesteigert werden kann. Das Verfahren beruht auf dem Lösen der Proben in einer bestimmten Mischung von Salpetersäure (1:1) und Salzsäure (D 1,19). Die im Original enthaltenen Einzelheiten sind leider nicht angeführt. W. M. Hartmann.

Eine neue Methode zur betriebsmäßigen Bestimmung des im metallischen Kupfer als Kupferoxydul vorhandenen Sauerstoffs nach J. Wortmann[3]) beruht auf der photometrischen Messung der Farbänderung, die die Eigenfarbe des metallischen Kupfers durch das intensiv dunkelrot gefärbte Kupferoxydul erleidet. In anderer Form vorhandener Sauerstoff wird dabei nicht erfaßt. Das Verfahren gestattet die Untersuchung von Guß- und auch von Knetproben und ist unabhängig von der Höhe des Sauerstoffgehalts der Proben.

Zur Messung diente ein Pulfrichphotometer der Firma Zeiss, bei dem die beiden Gesichtshälften des Okulars durch Drehung der Meßtrommeln auf gleiche Helligkeit gebracht werden. Die zu untersuchende Probe wird im Vergleich zu einer Standardprobe gemessen. Eine durch Kratzer, Poren und nichtmetallische Einschlüsse bedingte irreführende Rückstrahlung der Schlifffläche wird unschädlich gemacht durch Belichtung mit blauem und rotem Licht, das durch Vorschalten geeigneter Filter erzeugt wird. Der Quotient der beiden photometrischen Messungen (Photometerzahl, Phz) ist nur abhängig von der Farbtiefe und somit von dem Sauerstoffgehalt der Proben.

Die Herstellung des geeigneten Schliffes von etwa 12:12 *mm*, der die Ausmessung von etwa 1 *qcm* gestattet, erfolgt in der üblichen Weise durch Abschmirgeln. Das Vorpolieren erfolgt mit einer Polierpaste von Dujardin (Düsseldorf), das eigentliche Polieren auf einer normalen Poliermaschine bei möglichst langsam laufenden Scheiben, um ein Anlaufen (Oxydieren) der Schlifffläche zu vermeiden. Als Poliermittel dient Tonerde mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Wasser und Methylalkohol. Zur Prüfung der Schliffgüte dreht man den Schliff im Strahlen-

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1246 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4537 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1508 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 260 (1937). — [3]) Mitt. Forschungsanst. Gutehoffnungshütte-Konzern **6**, 58 (1938).

gang der Photometerlampe, wobei angelaufene Stellen und Reste von Poliermitteln deutlich sichtbar werden. Solche mißlungenen Schliffe sind ungeeignet zur Untersuchung; bei vorsichtigem Polieren und genügender Praxis lassen sich Fehlschliffe aber fast immer vermeiden.

Bei der photometrischen Messung leuchten die immer bleibenden feinsten Risse und Kratzer der Schliffe unter der Photometerlampe bei senkrechtem Lichteinfall auf und ändern dadurch das Meßresultat. Dieser Übelstand tritt aber nicht ein, wenn der Schliff so unter das Photometer gebracht wird, daß seine Risse in Richtung des Lichteinfalls liegen (Mittellage des Schliffs). Das zu den Rückstrahlungsmessungen benutzte Pulfrichphotometer war mit normaler Lampe und Mattscheiben ausgestattet und mit den empfindlichen Filtern K I und K VII a der Firma Zeiss. Für die benutzte Schliffgröße dienten Vorsatzobjektive (F = 30).

Zur Messung wurde die Untersuchungsprobe auf einen drehbaren Teller gesetzt, der genau in die Öffnung des Objekttisches des Photometers eingepaßt war. Die Öffnung war mit einer Winkelteilung von 180° und der Teller mit einer Marke versehen. Die Winkelteilung wurde so angebracht, daß die Richtung 0—180° senkrecht zum Lichteinfall lag. Die Standardprobe war auf einer festsitzenden Unterlage festgeklebt, so daß ihre Stellung zum Objektiv immer konstant blieb. Die Untersuchungsprobe wurde dann zunächst mit ihrer Schliffrichtung in die Lage 0—180° gebracht, und zwar durch Stellung der Marke des Tellers auf 0° und Drehung des Schliffs unter Beobachtung der Stellung größten Glanzes durch eine Vorschlaglupe des Instruments. Sodann wurde der Teller mit dem Schliff in der Tischöffnung bis zur Mittellage (90°) gedreht und die Messung durchgeführt.

Es erwies sich als vorteilhaft, zwei weitere Messungen bei etwa 68 und 113° auszuführen und zur Analyse das Mittel aus den drei erhaltenen Phz-Werten zu ziehen. Da jede Ablesung 3mal wiederholt wurde, waren im ganzen 18 Ablesungen vorzunehmen; diese dauerten aber höchstens 3—4 min.

Aus der folgenden Tab. I kann man die Änderung der Phz-Werte bei Drehung des Schliffes um insgesamt 180° ersehen.

Tabelle I.

Winkelstellung Grad	Photometerzahlen (Phz) der Proben			
	1	2	3	4
0	0,92	0,84	0,91	0,86
22,5	1,44	1,10	1,28	1,25
45	1,59	1,42	1,34	1,28
67,5	1,71	1,55	1,39	1,25
90	1,73	1,49	1,38	1,28
112,5	1,68	1,50	1,36	1,27
135	1,55	1,22	1,30	1,25
157,5	1,00	0,83	0,85	0,95
180	0,86	0,74	0,82	0,86

Die Streuungen innerhalb 67,5—112,5° weichen nur wenig voneinander ab, viel mehr dagegen schon bei 45 und 135°. Bei diesen Winkelstellungen leuchten schon die Kanten der Polierkratzer auf und verändern das richtige Ergebnis.

Zur Untersuchung gelangten zunächst 4 Proben mit planimetrisch ermittelten Sauerstoffgehalten von 0,08 bezw. 0,045 und 0,015% O_2, während Nr. 4 praktisch keinen Sauerstoff enthielt. Alle Schliffe wurden, ohne zwischendurch wieder poliert zu werden, 5mal gemessen; nach jeder Messung erfolgte eine Veränderung der Lage, aber nach der vorher angegebenen Regel. Die erhaltenen Messungen gibt die Tab. II wieder. Die Abweichungen vom errechneten Mittelwert wirken sich nur in der dritten Dezimale des Sauerstoffgehalts aus, die Ergebnisse sind also für technische Belange genau genug.

Eine weitere Versuchsreihe erstreckte sich auf dieselben Proben, nur wurden diese jetzt nach jeder Prüfung erneut geschmirgelt und poliert. Da nun die einzelnen Schliffe an verschiedenen Stellen der Proben sitzen, sind hier infolge Seigerung des Kupferoxyduls erwartungsgemäß größere Abweichungen vom Mittelwert in der Tab. III zu verzeichnen als in der vorhergehenden.

Tabelle II.

Probe Nr.	O_2-Gehalt	Photometerzahlen bei Messung						Größte Abweichung vom Mittel		Abweichung im O_2-Gehalt %	
	%	1	2	3	4*)	5*)	Mittel	+	—	+	—
1	0,08	1,77	1,74	1,73	1,73	1,76	1,75	0,02	0,02	0,003	0,003
2	0,045	1,52	1,52	1,52	1,54	1,54	1,53	0,01	0,01	0,002	0,001
3	0,015	1,38	1,38	1,38	1,37	1,39	1,38	0,01	0,01	0,002	0,001
4	—	1,26	1,29	1,29	1,28	1,28	1,28	0,01	0,02	0,001	0,002

*) Die Messungen in Spalte 4 und 5 der Tab. II erfolgten an Proben, die 24 Stdn. im Exsiccator gelagert hatten; die lange Lagerung beeinflußt also die Resultate nicht.

Tabelle III.

Probe Nr.	O_2-Gehalt	Photometerzahlen bei Messung						Größte Abweichung vom Mittel		Abweichung im O_2-Gehalt %	
	%	1	2	3	4	5	Mittel	+	—	+	—
1	0,08	1,75	1,74	1,77	1,70	1,69	1,73	0,04	0,04	0,008	0,007
2	0,045	1,56	1,52	1,53	1,55	1,50	1,53	0,03	0,03	0,005	0,005
3	0,015	1,38	1,37	1,32	1,33	1,36	1,35	0,03	0,03	0,005	0,004
4	—	1,28	1,25	1,25	1,24	1,23	1,25	0,03	0,02	0,004	0,003

Daß Seigerungen des Kupferoxyduls in den Kupferproben vorhanden sind, wurde durch planimetrische Untersuchung des Schliffes der Probe Nr. 1 mit 0,08% O_2 festgestellt. Beim systematischen Absuchen der Schliffoberfläche wurden Sauerstoffgehalte zwischen 0,066 und 0,093% ermittelt, mithin eine Differenz von 0,027% O_2 oder $\pm$ 14% vom errechneten Sauerstoff-Mittelwert. Die Abweichungen sind hier viel größer als bei den Messungen des photometrischen Verfahrens, bei dem das Gesamtbild des Schliffes erfaßt wird. Aus diesem Grunde benutzt der Verfasser die Ergebnisse der Tab. II (S. 435) zur Festsetzung der Genauigkeit seines Verfahrens. Danach läßt sich der Oxydulsauerstoff in Proben mit 0,03—0,04% O_2 mit etwa $\pm$ 10% und in Proben mit 0,04 bis zu etwa 0,10% O_2 mit etwa $\pm$ 5% des wahren Wertes ermitteln.

Die Versuche nach Tab. III (S. 435) waren nicht maßgebend, weil es notwendig gewesen wäre, nach jedem erneuten Polieren eine planimetrische Bestimmung des Sauerstoffgehalts der jeweils vorhandenen Oberfläche vorzunehmen und die erhaltenen Mittelwerte mit den Photometerzahlen zu verrechnen, um das Ausmaß der Streuungen genau festzulegen. Diese langwierigen Untersuchungen wurden aber nicht ausgeführt, weil die Ergebnisse einer solchen Messung die dadurch bedingte Arbeit nicht gerechtfertigt hätten.

Die neue Methode eignet sich besonders auch für Knetproben, in denen der Oxydulsauerstoff je nach der Vorbehandlung in der mannigfaltigsten Anhäufung vorhanden ist und für dessen betriebsmäßige Bestimmung bis jetzt nur die subjektive Schätzung zur Verfügung steht. Zur Beweisführung wurden die Proben 1—3 zunächst durch Warmschmieden bei etwa 700° C stark verformt, wodurch der Sauerstoff in Form sehr vieler, winziger Oxydulkügelchen in der Probe verteilt wird. Eine zweite, in gleicher Weise warmgeschmiedete Probenserie wurde anschließend nach etwa $1^1/_2$ Stdn. bei 950° C geglüht. Dabei ballte sich der Sauerstoff zu wenigen, aber größeren Oxydulteilchen zusammen, wie er gewöhnlich im Knetmaterial vorliegt. Die Proben wurden aus der Mitte der Schmiedeblätter entnommen, wie früher behandelt und nach jedesmaligem Polieren 5mal gemessen. Die Messungswerte waren dieselben wie bei den entsprechenden, unvorbehandelten Gußproben, sie lagen zwischen den Zahlen von Tab. II und III (S. 435).

Die Herstellung einer geeigneten Standardprobe ist wichtig. Bei Eignung und völliger Konstanz genügt es, die Konzentrationskurve nur einmal aufzunehmen und später die Gehalte sämtlicher Untersuchungsproben aus dieser Leitkurve zu entnehmen. Im vorliegenden Fall wurde als Standardprobe ein sauerstoffreier Schliff gewählt, der, wie vorher beschrieben, poliert und zum Schutz seiner Oberfläche mit Zaponlack dünn überzogen wurde. Die dadurch auftretenden Interferenzfarben störten jedoch die Messung nicht, da der Schliff seine Lage immer unverändert beibehielt. W. M. Hartmann.

Quecksilber. Um Quecksilber mikrochemisch nachzuweisen, setzt R. Lobo[1]) der zu untersuchenden Lösung Sozojodol zu. Es bilden sich

[1]) An. Farm. Bioquim. 7, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 941 (1937).

prismatische, verzweigte, gelbe Nadeln, die von einzelnen Mittelpunkten ausstrahlen. Von den übrigen Kationen, die mit Sozojodol Niederschläge liefern, sind nur die mit Bleilösungen ausgeschiedenen Krystalle gelb, aber viel schwächer gefärbt und von anderer Gestalt. Man kann mit dieser Reaktion noch 5 γ Quecksilber nachweisen.

N. H. Furman und H. M. State[1]) fällen das Quecksilber als Komplexverbindung mit Pyridin $[(HgPy_2)Cr_2O_7]$ wie G. Spacu und J. Dick[2]). Sie weisen darauf hin, daß das verwendete Pyridin rein sein und den richtigen Siedepunkt (115,2°) haben muß. Sie benutzen zum Auswaschen des Niederschlages zunächst die vier von Spacu und Dick angegebenen Flüssigkeiten: 1. Wasser mit 0,5 *g* Ammoniumbichromat und 0,5 *ccm* Pyridin im Liter, 2. 80%igen Alkohol, 3. absoluten Alkohol, der in 10 *ccm* 1 Tropfen Pyridin enthält und 4. Äther. Es wurde zunächst genau nach der Vorschrift von Spacu und Dick gearbeitet. Wenn man den Niederschlag lösen und mit EisenII-sulfatlösung titrieren will, nimmt man zweckmäßig Diphenylamin (1% in konz. Schwefelsäure) als Indikator. Diphenylaminsulfosäure gibt nach den Erfahrungen der Verfasser keinen scharfen Umschlag. Bei diesem Verfahren muß man den Niederschlag 15—20 min im Trockenschrank trocknen, bevor man das Chromat auflösen und titrieren kann. Wenn man den Alkohol nicht entfernt, wird nachher beim Auflösen etwas Chromat reduziert und beim Titrieren zu wenig gefunden. Das Chromat wird zweckmäßig für die potentiometrische und jodometrische Titration in 50 *ccm* 1,2 n-Salzsäure, für die Titration mit EisenII-sulfat und Diphenylamin in 2,4 n-Salzsäure gelöst. Im Durchschnitt sind die Werte etwas zu niedrig. Die Verfasser zeigen, daß bei längerem Auswaschen immer noch etwas Chromat in der ablaufenden Waschflüssigkeit ist und das Gewicht des Niederschlages ständig abnimmt. Auch mit konzentrierterem Alkohol oder mit Alkohol, der vollständig säurefrei ist, treten die gleichen Erscheinungen auf. In Aceton ist die Verbindung bedeutend weniger löslich. Aceton entfernt das überschüssige Chromat ebenso gut wie 80%iger Alkohol und genügt wegen seiner großen Flüchtigkeit auch dann zum Auswaschen, wenn der Niederschlag ausgewogen werden soll. Bei dem endgültigen Verfahren fällen die Verfasser den Niederschlag, spülen ihn mit der oben angegebenen Waschflüssigkeit 1 in den Glasfiltertiegel und waschen ihn dann 6—8mal mit gewöhnlichem Aceton. Dann saugt man 5 min Luft durch, um das zurückgebliebene Aceton zu verflüchtigen, reibt den Tiegel mit einem sauberen Tuch ab und setzt ihn 10—15 min in einen Vakuumexsiccator. Die Ergebnisse sind nicht wesentlich besser als die Belegwerte von Spacu und Dick. Trotzdem halten die Verfasser ihr Verfahren, mit Aceton auszuwaschen, für besser, weil drei Waschflüssigkeiten (Nr. 2—4) durch eine einzige ersetzt werden.

A. Winkel, Niklas und Baum[3]) haben versucht, dissoziierende QuecksilberII-salze mit Halogeniden konduktometrisch zu titrieren. Mit Kaliumjodid fallen Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung aus.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 467 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. **76**, 273 (1929). — [3]) Angew. Chem. **50**, 53 (1937).

Mit Natriumchlorid oder -bromid nimmt die Leitfähigkeit der Lösungen zunächst stark ab und dann nach dem Äquivalenzpunkt wieder rasch zu. Säure stört nicht, wenn nicht mehr als fünf Äquivalente (auf das anwesende Quecksilber berechnet) vorhanden sind. Die Werte sind am genauesten bei mittleren Konzentrationen (1—20 *mg* in 50 *ccm*), sind aber noch brauchbar bis herab zu 50 γ in 10 *ccm*. Die Fehler von $\pm$ 1% lassen sich nach der Ansicht von Winkel noch verkleinern. Silbersalze, Bleisalze in großen Mengen und ThalliumI-salze stören. Cadmiumnitrat, Zinknitrat, Kupfernitrat beeinflussen die Bestimmung in salpetersaurer Lösung dagegen nicht. Auch andere Kationen, die in wäßrigen Lösungen keine Halogen-Ionen binden oder nur lockere Komplexe liefern, sind unschädlich. Das Verfahren soll besonders zur Untersuchung von Amalgamen dienen. Man löst in möglichst wenig Salpetersäure und titriert, ohne den Überschuß zu entfernen.

Sh. Hirano[1]) titriert kleine Quecksilbermengen mit Natriumsulfid. Er schützt die 0,01 oder 0,001 n-Lösung vor Licht und vor Sauerstoff mit flüssigem Paraffin und mißt sie mit einer braunen Mikrobürette ab. Er stellt den Endpunkt photometrisch mit einer Kupferoxydul-Zelle fest und bestimmt den Wirkungswert mit einer bekannten Wismutchlorid- oder Sublimatlösung. In die zu titrierende Lösung gibt man vor der Bestimmung 1%ige Gummi arabicum-Lösung als Schutzkolloid und 5 bis 10 *ccm* 0,2 n-Kaliumcyanidlösung. Kupfer und Arsen stören die Quecksilberbestimmung nicht.

V. Majer[2]) hat von den Verfahren, mit denen man kleine Quecksilbermengen in der Luft bestimmen kann — Absorption in oxydierenden Lösungen, Adsorption an Blattgold und Kondensation bei tiefen Temperaturen —, die beiden letzten Verfahren nachgeprüft. Wenn man das Quecksilber vollständig mit Gold zurückhalten will, darf die Luft nach den Erfahrungen des Verfassers höchstens mit einer Geschwindigkeit von 250—750 *ccm*/min über das Gold geleitet werden. Nachdem genügend Luft durch das Rohr aus schwer schmelzbarem Glase gesaugt ist, schmelzt man es am einen Ende zu, kühlt ab und sammelt das Blattgold am abgeschmolzenen Ende. Das offene Ende wird zu einer Capillare von 1 *mm* Durchmesser ausgezogen. Diese Capillare kühlt man mit fließendem Wasser, während man das Blattgold erhitzt und so das Quecksilber abdestilliert. Man schneidet das Rohr ab, löst das Quecksilber in Chlorwasser und bestimmt das Quecksilber colorimetrisch, falls mehr als 100 γ anwesend sind. Sonst scheidet man das Quecksilber mit Eisendraht ab, destilliert in der üblichen Weise und bestimmt mikrometrisch die Größe der Quecksilbertropfen. Majer hat zunächst untersucht, wie weitgehend das Quecksilber vom Gold aus der Luft entfernt wird. Er hat zu diesem Zweck drei Absorptionsröhren hintereinander geschaltet und die in jeder zurückgehaltene Menge Quecksilber ermittelt. Während aus einer filtrierten und künstlich mit Quecksilberdampf beladenen Luft die Hauptmenge im ersten Röhrchen zurückgehalten wird, ist es bei der

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **38**, 646 B (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 391 (1937). — [2]) Collect. Trav. Chim. Tchécoslovaquie **8**, 339 (1936).

gewöhnlichen Laboratoriumsluft umgekehrt. In diesem Falle wird die Hauptmenge des Quecksilbers im dritten Röhrchen gesammelt. Der Verfasser vermutet, daß die Goldoberfläche in den beiden ersten Röhren durch Feuchtigkeit, Staub, Ammonsalze usw. aus der Luft verdorben wird. Tatsächlich ist das später aus dem Gold abdestillierte Quecksilber in den beiden ersten Röhren schmutzig, das aus der dritten Röhre ist blank und gibt wenige, große Tropfen. Weil man die Luft nicht filtrieren kann, ohne bereits Quecksilber zu verlieren, lehnt der Verfasser diese Methode für genaue Bestimmungen ab. Deshalb hat er geprüft, ob sich das Quecksilber bei tiefen Temperaturen vollständig kondensieren läßt. Die Arbeitsweise ist ähnlich wie bei A. Stock und R. Heller[1]), A. Stock und F. Cucuel[2]) und A. Buß[3]). Die genannten Forscher benutzen für die Kondensation besondere U-förmige Ausfriergefäße. Majer findet, daß sich ebensogut gewöhnliche U-Rohre von 20 *mm* lichter Weite verwenden lassen. Um das Quecksilber vollständig zurückzuhalten, genügen zwei von diesen Rohren, wenn man mit Luftgeschwindigkeiten von 250—750 *ccm*/min arbeitet. Man muß nur darauf achten, daß die aus dem Kühlgefäß verdampfende Luft nicht mit angesaugt wird. Falls die zu untersuchende Luft sehr reich ist an Kohlensäure, soll diese nur langsam aufgetaut und abdestilliert werden, da sonst Quecksilber verloren gehen kann. H. Hölemann.

Anorganische Mikrochemie. Mineralanalyse. N. S. Poluektoff[4]) wendet seine früher[5]) angeführten Galliumnachweise auch nach Trennung von den übrigen Elementen an. Um das Gallium neben Kobalt, Nickel, Eisen, Kupfer, Vanadium, Molybdän, Uran, Titan und Mangan vor allem in Erzen und Mineralien nachweisen zu können, wird es vor Anstellung der Tüpfelreaktion mit Alkaliferrocyanid und ManganII-salz aus der stark salzsauren Probelösung mit Äther extrahiert, aus dem Rückstand des Extrakts mittels Lauge als Gallat[6]) isoliert und aus der Gallatlösung mit Oxin nach W. Geilmann und F. W. Wrigge[7]) gefällt. Ausführung: Die Probe (0,5—1,0 *g*) wird gelöst und mit Salzsäure versetzt, bis die Konzentration an Salzsäure 5,5—6 n ist. Zinkblende oder Bleiglanz werden in Salpetersäure gelöst. Nach Eindampfen zur Trockne nimmt man den Rückstand mit 3—5 *ccm* 5,5—6,0 n-Salzsäure auf. Aluminium wird in Salzsäure unter Zusatz von konz. Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit 3—5 *ccm* 6 n-Salzsäure aufgenommen. Man gießt die in diesen Fällen erhaltene salzsaure Lösung in ein Probierglas mit Schliffstopfen, fügt 3—5 *ccm* vorher mit 6 n-Salzsäure gesättigten Äther hinzu und schüttelt 1—2 min aus. Die Ätherschicht wird in ein Scheidetrichterchen pipettiert und die wäßrige Schicht wird neuerlich ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge werden 2mal

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 466 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 94 (1926). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 122 (1934); vergl. diese Ztschrft. **99**, 278 (1934). — [3]) Chem. Fabrik **1**, 503 (1928); vergl. diese Ztschrft. **80**, 144 (1930). — [4]) Mikrochemie **19**, 248 (1936). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **111**, 354 (1937/38). — [6]) E. H. Swift, Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 2375 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 466 (1925). — [7]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **209**, 133 (1932); vergl. diese Ztschrft. **98**, 431 (1934).

mit 2—3 *ccm* 5,5 n-Salzsäure geschüttelt, dann in ein Probierglas gegossen und in diesem durch Eintauchen in ein warmes Wasserbad zur Trockne eingedampft. Man versetzt den Rückstand mit 3 *ccm* Wasser, 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 4 n-Natronlauge bis zur Rosafärbung; nach Zusatz von weiteren etwa 0,5 *ccm* 4 n-Natronlauge erwärmt man zum Sieden, gießt durch ein Filterchen in ein zweites Probierglas um und wäscht mit $2 \times 1{,}0$—1,5 *ccm* heißem Wasser nach. Man versetzt das Filtrat mit 2 Tropfen 5%iger alkoholischer Oxinlösung, dann tropfenweise mit 25%iger Essigsäure bis zur Entfärbung, erwärmt zum Sieden und läßt abkühlen. Die Lösung samt dem Niederschlag wird zentrifugiert, das Überstehende abgegossen und der Niederschlag nach 3—4maligem Auswaschen mit Wasser in 1—2 Tropfen konz. Salzsäure gelöst. Mit 1 Tropfen dieser sauren Lösung wird die Reaktion 2[1]) ausgeführt. Erfassungsgrenze 20—30 γ Ga (4 *ccm*). So lassen sich 0,01—0,02% Gallium nachweisen, bei größeren Probemengen aber noch kleinere Gehalte. Beispiele wie Zinkblende, Bleiglanz und Germanit sind im Original angeführt.

Der Galliumnachweis von G. Beck[2]) wird an einem Arsenopyrit-Mischerz mit etwa 0,0007% Ga erprobt. Das Erz wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung von Gangart und Arsentrioxyd abfiltriert und mit Schwefelwasserstoff von den Arsenresten befreit. Das Eisen wird mit Natronlauge als Eisenhydroxyd gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Natriumthiosulfatlösung reduziert. Zinkreste und Gallium werden mit Ammoniumsulfid gefällt, der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Morinlösung versetzt. Die auftretende, typische grüne Fluorescenz bleibt nach Natriumfluoridzusatz im Sonnenlicht bestehen. Zum Nachweis genügen 30 *g* Erz.

Zum Zweck eines Echtheitsnachweises führen E. Dittler und R. Reißner[3]) folgende Mikroanalyse von schwarzen Diamanten aus: Je 1—2 *mg* Diamanten werden im Stahlmörser fein zerrieben, in ein Platinschiffchen eingewogen und nach A. Friedrich[4]) im Quarzrohr unter Verwendung eines starken Teclubrenners und der neuen Absorptionsgefäße von A. Friedrich[5]) verbrannt. Die Gesamtanalyse dauert 2 Stdn., die eigentliche Verbrennung 30 min. Der Kohlenstoffgehalt wird befriedigend wiedergefunden. Da man bei einem geringen Aschenrückstand und Beschlag annehmen könnte, daß es sich um ein Carbid handeln könnte, führen F. Halla und H. Novotny[6]) chemische, röntgenographische und optische Untersuchungen nach bekannten Methoden aus, die eindeutig beweisen, daß Diamant vorliegt. (Einzelheiten im Original.)

Der mikrochemische Siliciumnachweis von L. W. Staples[7]) dient zur Mineralienbestimmung auf der Lagerstätte und stellt eine Modifikation des Siliciumnachweises von H. Behrens und P. D. C. Kley[8]) dar. Erfordernisse: Selbst hergestellte Spirituslampe.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **111**, 355 (1937/38). — [2]) Mikrochemie **20**, 194 (1936). — [3]) Zentrbl. f. Mineral., Geol. u. Paläont. Abt. A. 1936, S. 97. — [4]) Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 16—52 (1933); Mikrochemie **10**, 329 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 64 (1932); **95**, 316, 319 (1933). — [5]) Mikrochemie **19**, 23 (1936). — [6]) Ztschrft. f. Physik **92**, 76 (1934). — [7]) The American Mineralogist **21**, 379 (1936). — [8]) Mikrochemische Analyse, 4. Aufl., S. 106 (1921).

Abnehmbarer Dreifuß, der auf dem Oberteil der Lampe aufruht. Ein Holzkohlenblock für Lötrohrarbeit wird ausgehöhlt, so daß ein Platinlöffel[1]) (Schale von 1 *cm* ∅) samt Stiel darin Platz findet. Unter der Schale des Löffels wird ein senkrechtes Loch von etwas weniger als 1 *cm* ∅ gebohrt. Kieselsäurefreier Objektträger (25 × 45 *mm*) aus durchsichtigem Celluloid (0,5 *mm* dick). Reagenzien. 1. konz. Schwefelsäure (D 1,84). 2. Salpetersäure (1:7). 3. Chemisch reines Natriumchlorid. 4. Reiner, durchsichtiger, gepulverter Flußspat. Er wird durch einen Blindversuch auf Kieselsäurefreiheit geprüft. Ausführung: Der Löffel wird in den Kohlenblock gelegt, dieser auf den Dreifuß, so daß die Löffelschale direkt über der Flamme liegt. Etwa 2 *mg* (4) werden im Löffel auf einer Fläche von 9 *mm* ∅ ausgebreitet und, nach Zusatz von etwa 1 *mg* des Minerals, mit 2 Tropfen (1) versetzt. Der Löffel soll etwa 5 *cm* über der Flamme liegen, so daß die Schale nicht heißer wird als 75°. Man legt den Objektträger mit einem hängenden Tropfen (2) von ungefähr 3 *mm* ∅ über den eingebetteten Löffel. Nach 10 min langem Erhitzen wird dieser Tropfen mit einem winzigen Körnchen (3) versetzt und, am besten bei geschlossener Irisblende, mit einem 16 *mm*-Objektiv beobachtet, das durch Ankleben eines Deckglases mit Cedernöl geschützt wird. Sieht man nach dieser Erwärmungsdauer keine deutliche Fällung, so sind merkliche Siliciummengen sicher abwesend. Die Krystallformen sind die von Behrens und Kley[2]) angegebenen. Da fast alle Krystalle höhere Indices haben als verdünnte Salpetersäure, sind die niedrigen Indices von Natriumsilicofluorid für dessen Nachweis wertvoll[3]). Störungen durch Natriumfluorsalze von Zirkon, Titan, Zinn, Bor fallen fort. Da alle drei bekannten Germaniummineralien metallisch aussehen, können Verwechslungen des Natriumsilicofluorids mit dem isomorphen und unter gleichen Bedingungen gebildeten Natriumgermaniumfluorid nicht auftreten, so daß der eben erwähnte Nachweis außerdem zum Germaniumnachweis in Germaniummineralien dienen kann; gepulverter Germanit liefert nach 8 min eine schwere und deutliche Fällung von Na_2GeF_6 mit niedrigen Brechungsindices.

Als II. Beitrag zur Mikrosilicatanalyse beschreibt K. Schoklitsch[4]) die Bestimmung von Eisen, Aluminium, Magnesium, Calcium, Titan und Mangan. In der Mikroanalyse ist die Eisen-Aluminiumtrennung mit Kupferron[5]) der Fällung und Trennung der beiden Oxychinolate in Gegenwart von Malonsäure[6]) vorzuziehen. An einer Roterde und einem Omphazit wird folgender Analysengang erprobt: a) die Kieselsäure wird in eigenen Aufschlüssen nach K. Schoklitsch[7]) bestimmt. b) In einem Platintiegelchen (1 *cm* ∅, 0,5 *cm* hoch) werden

[1]) Im Notfall kann man sich einen Löffel aus Bleiblech selbst herstellen. — [2]) 2 Mikrophotographien im Original. — [3]) Optische Daten im Original. — [4]) Mikrochemie **20**, 247 (1936). — [5]) R. Fresenius, diese Ztschrft. **50**, 35 (1911). R. Reissner, Zentrbl. f. Mineral., Geol. u. Paläont., Abt. A 1935, S. 170. O. Baudisch. H. Nissenson. H. Biltz und O. Hödtke, vergl. diese Ztschrft. **50**, 50 (1911). — [6]) R. Berg, diese Ztschrft. **76**, 197 (1929). Siehe auch „Die chemische Analyse" XXXIV, Das Oxychinolin, S. 70, 73 (1935). — [7]) Mikrochemie **18**, 144 (1935); vergl. diese Ztschrft. **109**, 210 (1937).

10—15 *mg* des in der Achatschale feinst gepulverten Minerals mit 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure (1:1) und 5—10 Tropfen Flußsäure (reinst, p. a.) aufgeschlossen. Sobald SO_3-Dämpfe zu entweichen beginnen, gibt man nochmals 5 Tropfen Flußsäure hinzu und raucht über feinem Drahtnetz und Mikrobrenner auf einem kleinen Platindreieck vorsichtig zur Trockne ab. Das Tiegelchen mit dem kieselsäurefreien Rückstand wird (sofort oder nach Sodaaufschluß) in ein Mikro-Kjeldahlkölbchen (3 *cm* ∅, 5 *cm* langer Hals) gebracht und der Inhalt mit 2 *ccm* verdünnter Salzsäure (1:1) auf dem Wasserbad gelöst. Nun werden Tiegelchen und Deckel mit einem Platinhäkchen herausgeholt und abgespült. Die Lösung wird im Kölbchen (K_1) auf dem Wasserbad unter gleichmäßigem Durchsaugen von Luft eingedampft. Nach Abrauchen mit einigen Tropfen Perhydrol wird mit 3—5 *ccm* heißem Wasser und 1 Tropfen Salzsäure aufgenommen und die klare Lösung mit 10 Tropfen Eisessig und 2—3 *ccm* essigsaurer Oxinlösung versetzt. Nun wird bei Zimmertemperatur oder gelindem Erwärmen mit 2 n-Ammoniumacetatlösung langsam gefällt und auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der zusammengeballte Niederschlag wird nach 20—30 min in ein Filterröhrchen nach F. Pregl[1]) gehebert und mit heißem Wasser gut nachgewaschen. Kleine Niederschlagsreste können im Kölbchen (K_1) bleiben. Das Filtrat (F_1) wird in einem Mikro-Kjeldahlkölbchen (K_2) nach A. Soltys[2]) aufgefangen und dient zur Bestimmung von Calcium, Magnesium und Mangan. Der Niederschlag (N_1) wird im Filterröhrchen mit einigen *ccm* heißem Alkohol-Salzsäure-Gemisch (1:1) gelöst, die Lösung wird wieder in das Kölbchen (K_1) gesaugt unter gründlichem Nachwaschen mit heißem salzsauren Wasser. Die Lösung wird, wie oben, auf dem Wasserbad eingedampft, mehrmals über kleiner, offener Flamme mit je 0,3 *ccm* Salpetersäure und 5 Tropfen Perhydrol abgeraucht (Kölbchen schütteln!) und mit 0,5 *ccm* Salzsäure und 0,5 *ccm* Wasser aufgenommen. In der salzsauren kalten Lösung werden Eisen und Titan mit 1%iger wäßriger Kupferronlösung gefällt. Nach 45 min langem Absitzen wird durch ein Filterröhrchen gesaugt, mit einigen Kubikzentimetern kaltem Wasser nachgewaschen und das Filtrat (F_2) in einem Mikro-Kjeldahlkölbchen (K_3) aufgefangen. Der Niederschlag (N_2) wird mit einigen Kubikzentimetern Alkohol-Salzsäure in das Kölbchen (K_1) zurückgelöst und in diesem wie Niederschlag (N_1) abgedampft und abgeraucht. Aus der mit 1 Tropfen Salzsäure und 0,5 *ccm* Eisessig angesäuerten Lösung werden mit Oxin- und Ammoniumacetatlösung Eisen und Titan in der Kälte gefällt; die Fällung wird auf dem Wasserbad absitzen gelassen, im Filterröhrchen gesammelt[3]), bei 115—120° getrocknet und gewogen. Den gewogenen Niederschlag löst man in einem Kjeldahlkölbchen wie den Niederschlag (N_1), dampft ab[4]) und raucht ab. Der Trockenrückstand wird mit sehr verdünnter kalter Schwefelsäure aufgenommen. In der Lösung wird das Titan mit Perhydrol oxydiert und colorimetriert. Der Titandioxydwert wird umgerechnet als Titanoxin vom

[1]) Im folgenden kurz als „Filterröhrchen" bezeichnet. — [2]) Mikrochemie **19**, 304 (1936); vergl. diese Ztschrft. **111**, 413 (1937/38). — [3]) Bemerkungen über die Filtration von Oxinniederschlägen siehe im Original. — [4]) Über offener Flamme.

Gewicht des Gemenges von Titan + Eisen abgezogen. Die Differenz ergibt das Eisen. Das Filtrat (F_2) wird über offener Flamme mit Salpetersäure und Perhydrol abgedampft und abgeraucht. Die Salze im Kölbchen (K_3) werden mit 1 Tropfen Salzsäure, 10 Tropfen Eisessig und mehreren Kubikzentimetern Wasser im Wasserbad gelöst. Nach Zugabe von 2—4 *ccm* essigsaurer Oxinlösung wird heiß mit 2 n-Ammoniumacetatlösung gefällt und der Niederschlag nach 30 min langem Absitzen filtriert, bei 130° getrocknet und gewogen: Aluminium. Man kann die Oxinmenge auch durch Bromid-Bromattitration bestimmen. Man dampft das Filtrat (F_1) (Calcium, Magnesium, Mangan) im Kölbchen (K_1) ein, zerstört das Oxin wie oben und bestimmt das Calcium als Oxalat. Im Filtrat (F_4) wird das Magnesium (+ Mangan) nach R. Strebinger und W. Reif[1]) bestimmt. Das größtenteils mit dem Magnesium mitgefällte Mangan wird nach Zerstörung des Magnesiumoxins im Kölbchen und Oxydation der salpetersauren Lösung mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silbernitrat colorimetrisch bestimmt[2]). Das Calciumoxalat könnte unter den Versuchsbedingungen kleine Manganmengen enthalten. Das Gesamtmangan (= Summe der bei Magnesium und Calcium gefundenen Manganwerte) kann auch in einem gesonderten Flußsäure-Salpetersäureaufschluß colorimetrisch bestimmt werden. Die Analyse dauert insgesamt 9—12 Stdn. (Tabellen und zahlreiches Schrifttum im Original.) P. Haas.

Phosphate. A. Tettamanzi[3]) hat früher eine Reihe von schwerlöslichen Phosphormolybdaten der Äthylolamine hergestellt und dann gefunden[4]), daß die analoge Arsenmolybdänsäure unter den gleichen Bedingungen nur eine gelbe Färbung hervorruft. Um auf diese Weise die Phosphorsäure von Arsensäure trennen zu können, muß man die folgenden Tatsachen berücksichtigen. Man kann mit Triäthylolamin Phosphate als Phosphormolybdate vollständig fällen, wenn die Lösung schwach salpetersauer ist und einen Überschuß des Aminnitrats enthält. Größere Mengen Salpetersäure bewirken, daß die Fällung langsam und unvollständig verläuft. Die Niederschläge werden schon bei etwa 70° von der Salpetersäure angegriffen. Aus diesen Gründen benutzt man zum Fällen 1. eine Molybdatlösung (man löst 15 *g* Ammoniummolybdat in 50 *ccm* warmem Wasser, kühlt ab, füllt mit wasserfreiem Äthylolamin auf 100 *ccm* auf), 2. Salpetersäure 30—32% (D 1,19—1,20), 3. Citronensäure (10%ige Lösung). Diese Lösungen werden getrennt aufbewahrt. Unmittelbar vor dem Gebrauch versetzt man 100 *ccm* Molybdatlösung mit 20 *ccm* Citronensäure-Lösung, kühlt unter fließendem Wasser ab, läßt langsam 100 *ccm* Salpetersäure zufließen und kühlt wieder. Man gibt zu der Lösung, die Phosphat und Arsenat enthält (etwa 50 *ccm*) und neutral oder schwach salpetersauer ist, in der Kälte die dreifache

[1]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, S. 319; vergl. diese Ztschrft. **82**, 352 (1930). — [2]) Bei kleinen Manganmengen am besten nach I. M. Korenman, Mikrochemie **15**, 289 (1934); vergl. diese Ztschrft. **105**, 53 (1936). — [3]) Atti Accad. Sci. Torino **71**, I, 116 (1935); durch Chem.Zentrbl. **108**, I, 554 (1937). — [4]) Atti Accad. Sci. Torino **71**, I, 125 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 938 (1937).

Menge der fertigen Reagensmischung. Nach 4 Stdn. saugt man den ausgeschiedenen Niederschlag ab und wäscht mit 5 *ccm* Reagenslösung. Im Niederschlag bestimmt man das Phosphat, im Filtrat das Arsenat mit Magnesiamixtur.

N. Rubin und W. M. Mc Nabb[1]) haben Phosphate als Silberphosphat gefällt und das im Niederschlag enthaltene Silber volumetrisch nach A. Bloom und W. M. Mc Nabb[2]) bestimmt, um so den Phosphatgehalt zu ermitteln. Die Ausfällung wird in einer gepufferten Lösung bei einem bestimmten p_H-Wert vorgenommen, wie es I. M. Kolthoff[3]) vorgeschlagen hat. Weil Silberphosphat in Wasser etwas löslich ist, waschen Rubin und Mc Nabb mit einer gesättigten Silberphosphatlösung so lange, bis ein Teil des Filtrats nur eine schwache Trübung gibt, wenn es auf Silber geprüft wird. Man löst den Niederschlag mit ungefähr 30 *ccm* heißer 2 n-Salpetersäure, wäscht mit heißem Wasser nach und sammelt die Silberlösung in dem Becherglas, in dem die Fällung ausgeführt worden ist. Man gibt so viel 6 n-Schwefelsäure zu, daß die Lösung etwa 1—2 n an dieser Säure ist, dann 3 Tropfen 0,1 n-Ceriammoniumsulfatlösung und 5 *ccm* 0,5%ige Stärkelösung. Das Volumen beträgt dann 125—165 *ccm*. Man titriert mit 0,1 n-KJ-Lösung (durch Einwägen hergestellt!) auf einen beständigen blaugrünen Farbton. Man zieht die Menge Jodidlösung ab, die bei einem Leerversuch (ohne Silbernitrat) zur Erzeugung der gleichen Farbe nötig ist. Die aus diesen Titrationen berechneten Phosphatmengen stimmen sehr gut mit den Sollwerten überein.

N. H. Furman und H. M. State[4]) haben versucht, das bekannte Ammoniumphosphormolybdat wegen der Unsicherheit, die hinsichtlich seiner Reinheit besteht, durch eine Verbindung von ähnlich hohem Molekulargewicht zu ersetzen. Sie wollen auf diese Weise Phosphate im Halbmikromaßstab bestimmen. In solchen Fällen sind in den letzten Jahren mehrmals Kobalt- und Chromammin-Ionen benutzt worden. Weil Heteropolysäuren bekanntlich mit manchen dieser Komplex-Ionen schwerlösliche Verbindungen bilden, haben die Verfasser versucht, die Niederschläge mit Dodekamolybdänphosphorsäure analytisch zu benutzen. Die Hexamminsalze von Chrom und Kobalt sowie die Chloropentamminverbindungen geben Fällungen, die sich nicht gut filtrieren und auswaschen lassen. Am günstigsten ist das Nitrato-pentammin-kobaltIII-nitrat, das nach der Vorschrift von S. M. Jörgensen[5]) hergestellt wird. Man benutzt eine gesättigte Lösung dieses Salzes, die in der Weise bereitet wird, daß man 8,5 *g* bei 40° in 1 *l* Wasser löst und die Lösung lebhaft rührt, bis sie sich abgekühlt hat. Man filtriert das ausgeschiedene Salz ab und kann die Lösung auch am Licht mindestens 1 Monat aufbewahren, ohne daß sie sich zersetzt. Um das Phosphat auszufällen, gibt man zu der Analysenlösung 6 *ccm* 6 n-Schwefelsäure und dampft bis auf einen Rest von 6—8 *ccm* ein. Wenn Chloride, Nitrate oder Fluoride zugegen sind, muß

[1]) Analyst **62**, 123 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 167 (1936). — [3]) Die Maßanalyse, II, 2. Aufl. S. 251 (1931). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 420 (1936). — [5]) Journ. f. prakt. Chem. **18**, 243 (1878).

mit Schwefelsäure bis zum Auftreten der Nebel erhitzt und dann auf 5—8 *ccm* verdünnt werden. Man darf nicht zu lange erhitzen, sonst verflüchtigt sich Metaphosphorsäure. Dann fügt man für jedes Milligramm P 1 *ccm* saure Natriummolybdatlösung zu. Dieser Überschuß genügt vollauf, damit sich die Heteropolysäure bilden kann. Die Molybdatlösung wird aus Molybdäntrioxyd hergestellt, indem man es glüht, mit konz. Salpetersäure abraucht und wieder glüht. Nach dieser Behandlung soll es kein Ammoniummolybdat mehr enthalten. 100 *g* dieses Oxydes werden in möglichst wenig frisch bereiteter Natronlauge gelöst, die Lösung wird eben mit Schwefelsäure angesäuert und auf 500 *ccm* verdünnt. Sie soll möglichst farblos sein. Nachdem man die Molybdatlösung zugesetzt hat, erhitzt man die zu fällende Lösung auf 90°, gibt so viel von der Lösung des Komplexsalzes zu, daß die klare Flüssigkeit dunkel gefärbt ist, und darüber hinaus noch 3—5 *ccm* im Überschuß. Man rührt und hält 5 min auf 90°. Wenn der Niederschlag langsam erscheint (2 *mg* P und weniger), kratzt man die Becherglaswand. Ist sehr viel Phosphat zugegen, dann muß man unter Umständen länger erhitzen, um den Niederschlag in die gut filtrierbare krystalline Form überzuführen. Man achtet darauf, daß das gesamte Volumen nach der Fällung höchstens 18—20 *ccm* beträgt und dampft nötigenfalls ein. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab, filtriert durch Filtertiegel, wäscht die Schwefelsäure mit 0,3 n-Salpetersäure heraus und diese mit einer kleinen Menge Wasser. Man spült die Seitenwände des Tiegels 3mal mit 5 *ccm* 95%igem Alkohol und 2mal mit der gleichen Menge Äther nach; zum Schluß saugt man Luft durch, wischt den Tiegel ab und bewahrt ihn 30 min in einem Vakuumexsiccator über Chlorcalcium auf. Mengen von 0,6—16,3 *mg* Phosphor lassen sich recht genau bestimmen. Die Löslichkeit der Verbindung zwingt dazu, das Volumen bei der Fällung klein zu halten. Deshalb kann man nicht mehr als etwa 16 *mg* P auf diese Weise bestimmen, weil die nötige Lösung des Komplexsalzes ein zu großes Volumen ergeben würde. Es sind noch keine organischen Verbindungen gefunden worden, die die Löslichkeit des Niederschlags vermindern, ohne den Niederschlag ungünstig zu beeinflussen. Der Niederschlag läßt sich trotzdem mit der angegebenen verdünnten Salpetersäure auswaschen, weil er sich darin nur sehr langsam löst. Er kann nicht bei höheren Temperaturen bis zum konstanten Gewicht getrocknet werden. Die Nitrate und Chloride müssen entfernt werden, damit sich aus der heißen Lösung keine Molybdänsäure abscheidet. Fluoride verhindern die Bildung der Heteropolysäure. Eisen oder kleine Calciummengen stören nicht, Calcium in größeren Mengen gibt Calciumsulfat, das sich aus dem Niederschlag mit 0,5 n-Salpetersäure ausziehen läßt. Man läßt zweckmäßig jede Portion dieser Säure kurz im Tiegel stehen, ehe man absaugt. Die Werte sind ähnlich wie bei reinen Phosphatlösungen. Ammonium-Ionen stören, weil sich dann Ammoniumphosphormolybdat bilden kann. Kalium geht bisweilen mit in den Niederschlag, wenn größere Mengen Kalium- und Phosphat-Ionen vorhanden sind. Das Verfahren gibt in diesen Fällen unzuverlässige Werte. Citrate, Tartrate und wahrscheinlich auch andere Oxysäuren stören, indem sie mit dem

Molybdän beständige Komplexe bilden. Wendet man diese Arbeitsweise auf Mineralien an, dann werden die Ergebnisse etwas niedrig, wenn die zum Aufschluß benutzte Flußsäure nicht restlos entfernt ist oder wenn man mit Schwefelsäure zu stark erhitzt, um den Fluorwasserstoff völlig auszutreiben. Mit Salpetersäure und Schwefelsäure kann man aber die Kieselsäure nicht genügend entfernen und erhält so zu hohe Werte. Für die Analyse von Eisenlegierungen eignet sich die Methode nach den bisherigen Erfahrungen nicht. Versuche, in ähnlicher Weise Germanate und Arsenate zu bestimmen, sind fehlgeschlagen.

H. L. Brose und E. B. Jones[1]) haben sich erneut mit der colorimetrischen Bestimmung von kleinen Phosphatmengen beschäftigt. Sie sind von der Tatsache ausgegangen, daß bei der Methode von Fiske und Subbarow (Molybdänblaureaktion) die Zeit einen Einfluß auf die Farbtiefe hat. Sie haben deshalb eine photoelektrische Anordnung ausgearbeitet, um die Farbänderung bis zum Endwert dauernd zu verfolgen. Sie versetzen die Lösung, die sehr wenig Phosphat enthält, mit 2 *ccm* Ammoniummolybdat (mit Schwefelsäure angesäuert) und 1 *ccm* Reagenslösung, die abweichend von C. H. Fiske und Y. Subbarow[2]) 0,1 *g* 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure (Eikonogen), 5,48 *g* Natriummetabisulfit, 1,2 *g* krystallisiertes Natriumsulfit mit Wasser zu 50 *ccm* aufgelöst enthält. Durch die zu untersuchende Lösung tritt ein annähernd monochromatischer Lichtstrahl. Das austretende Licht fällt auf eine photoelektrische Zelle. Der entstehende photoelektrische Strom wird kompensiert durch einen zweiten Photostrom, der in einer zweiten Photozelle durch Licht aus der gleichen Quelle erzeugt wird. Dieses zweite Strahlenbündel wird nur durch ein Gefäß mit Wasser geschickt. Mit Hilfe eines passenden Regulierwiderstandes werden die beiden Ströme während der Messungen so abgeglichen, daß der Lichtfleck eines Spiegelgalvanometers (mit niedrigem inneren Widerstand) stets an der gleichen Stelle bleibt. Die Einstellung dieses Widerstandes dient als Maß für die Lichtschwächung und damit für die vorhandene Phosphormenge. Beispielsweise mußte dieser Widerstand um 50 Ω geändert werden, wenn der Phosphatgehalt sich um 0,05 γ änderte, während eine Verschiebung des Widerstands um 1 Ω eine deutliche Ablenkung an einem Laboratoriumsgalvanometer ergab. Die Eichkurve, die die Widerstände in Abhängigkeit von der Phosphatmenge darstellt, ist nahezu eine gerade Linie. Man kann also noch 0,001 γ P im Kubikzentimeter feststellen und Änderungen von weniger als 0,1 γ genau ermitteln. Deshalb läßt sich das Verfahren dazu benutzen, den Phosphorgehalt im Blut und in dessen einzelnen Bestandteilen zu messen. Wichtig ist nun, daß die Farbtiefe (gemessen in Widerstandswerten) stark von der Zeit abhängt, und daß die Frist, innerhalb der die Farbe die endgültige Tiefe erreicht, wiederum eine Funktion der Phosphatmenge ist. Zunächst vertieft sich die Farbe sehr rasch, dann aber sehr langsam, oft über Stunden hin. Bei sehr kleinen Phosphormengen (etwa 0,1 γ) ändert sich die Farbe nach rund 20 min sehr langsam, bei 1 γ sollte man erst nach 2 Stdn. colorimetrieren. Deshalb ist die gewöhnliche colori-

[1]) Nature **138**, 644 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 110 (1931).

metrische Bestimmung grundsätzlich mit zwei Fehlermöglichkeiten behaftet: 1. Die langsame Farbvertiefung wird unter Umständen gar nicht bemerkt. 2. Der Vergleich von zwei Lösungen mit etwas verschiedenem Gehalt kann zu einem Zeitpunkt vorgenommen werden, wo sich die Farbe in beiden noch nicht gleichmäßig entwickelt hat. Man soll also erst vergleichen, wenn man ganz sicher ist, daß die Farbe sich nur noch sehr langsam ändert. Man kann sich nun mit der Anordnung der Verfasser wie mit anderen photoelektrischen Apparaten von der Vergleichslösung unabhängig machen, indem man die Meßwerte mit Lösungen von bekanntem Phosphorgehalt feststellt und aus dieser Eichung später den fraglichen Gehalt ermittelt. Diese Arbeitsweise kann auch dazu dienen, andere colorimetrische Verfahren nachzuprüfen. Man kann feststellen, nach welcher Zeit der übliche colorimetrische Vergleich angestellt werden soll, besonders in solchen Fällen, wo die Farbe wieder abblaßt.

H. Hölemann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker. I. Abelin.

Untersuchung verschiedener Lebensmittel. J. P. A. Tuenter[1]) hat sich mit der auf der Formoltitration beruhenden Eiweißbestimmung befaßt. Da mitunter der Farbumschlag gegen Phenolphthalein schlecht zu erkennen ist, empfiehlt der Verfasser einen Mischindikator aus gleichen Raumteilen 1—2%iger Phenolphthaleinlösung und 0,1 bis 0,2%iger Bromphenolblaulösung.

Eine Verbesserung bei der Lactosebestimmung in Lebensmitteln beschreiben D. A. Magraw, L. E. Copeland und C. W. Sievert[2]). Um die Gärverluste des Gärverfahrens zu vermindern und um die Gärdauer auf 17—18 Stdn. abzukürzen, empfehlen die Verfasser, die Gärtemperatur über 25,6° zu halten.

Zum Nachweis von Teerfarbstoffen in Nährmitteln empfehlen L. A. Arutjunjan und M. Ch. Besmenowa[3]) die Extraktion mit Amylalkohol aus neutralem, saurem und auch alkalischem Medium. Die Lösungen werden auf Wolle ausgefärbt.

Zu der Arbeit über ein „Schnellverfahren zur Unterscheidung von gewöhnlichem und coffeinfreiem Kaffee" bemerkt C. Griebel[4]), daß man, im Gegensatz zu der ursprünglichen Angabe, die durch die Reaktionsstärke mit Kieselwolframsäure ermittelte Coffeinmenge im ganzen mit dem Faktor 50 multiplizieren muß.

Zur Bestimmung der Rohfaser in ölhaltigen Samen und deren Preßrückständen empfiehlt J. Hladik[5]) folgendes Verfahren:

---

[1]) Chem. Weekbl. **33**, 671 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3241 (1937). — [2]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **19**, 605 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2698 (1937). — [3]) Problems Nutrit. (russ.) **5**, Nr. 6, 115 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3083 (1937). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 354 (1936). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 140 (1937).

1 *g* Substanz wird in einem Reagensrohr mit Tetrachlorkohlenstoff gekocht und das Gemisch filtriert und ausgewaschen. Trichter mit Filter werden dann bei 100° getrocknet. Der trockne Rückstand wird anschließend in einen 100 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben gebracht und darin mit 3—4 *ccm* Salpetersäure sowie 30 *ccm* konz. Essigsäure unter Rückfluß (mit eingeschliffenem Kühler) $^1/_2$ Stde. bei öfterem Umschütteln gekocht. Hierauf gießt man in ein 500 *ccm*-Becherglas, füllt mit Wasser und kocht 10 min. Dann läßt man unter Abkühlen absitzen und dekantiert. Den Rückstand füllt man mit Wasser auf 500 *ccm* auf, setzt 5 *ccm* konz. Schwefelsäure zu und kocht 10 min. Nach dem Absitzen wird dekantiert. Den Rest erhitzt man fast zum Sieden und filtriert ihn durch einen Sintertiegel. Man wäscht wiederholt mit heißem Wasser, dann 3mal mit Alkohol und Äther aus und trocknet $^1/_2$ Stde. bei 105°. Dann wird gewogen, geglüht und wieder gewogen. Die Differenz ist die aschefreie Rohfaser.

C. v. Schéele, G. Svensson und J. Rasmusson[1]) haben die Bestimmung des Stärkegehaltes und der Trockensubstanz der Kartoffel mit Hilfe des spezifischen Gewichts zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht. Zur Stärkebestimmung werden zwei Methoden vorgeschlagen, und zwar die Autoklavmethode und die Permanganatmethode. Autoklavmethode: 2—5 *kg* Kartoffeln werden fein zerrieben und 8 *g* des gut durchgemischten Reibsels in einem Wägeglas abgewogen. Der Inhalt des Wägeglases wird danach mit Wasser auf ein Filter gespült, das sich auf einer in einem Trichter liegenden Siebplatte befindet. Man saugt ab und wäscht 2—3mal mit Wasser, sodann 4—5mal mit 0,0035 n-Salzsäure. Dann bringt man das Filter in einen Zuckerkolben mit weitem Hals (100 *ccm*) und gibt 50 *ccm* derselben Salzsäure zu. Man verkleistert zunächst im Wasserbad und erhitzt dann 15 min bei 1,2 Atm. im Autoklaven. Nach dem Abkühlen setzt man 3 *ccm* Bleiessig zu, schüttelt um, füllt zur Marke, filtriert und polarisiert im 200 *mm*-Rohr. Der Prozentgehalt an Stärke (s) berechnet sich nach der Gleichung:

$$s = \frac{8{,}8 \,.\, p}{a}.$$

Dabei bedeutet a die eingewogene Menge, p den Polarisationswert.

Permanganatmethode: 8 *g* Kartoffelreibsel werden mit Wasser ausgewaschen. Der ausgewaschene Rückstand wird bei gewöhnlicher Temperatur 2 Stdn. mit 100 *ccm* 0,1 n-Kalilauge behandelt. Darauf setzt man 15—20 *ccm* 5%ige Kaliumpermanganatlösung hinzu. Nach 20—30 min wird die ungelöste Stärke abfiltriert, mit Wasser und zuletzt mit saurem Wasser gewaschen. Dann wird die Stärke nach Ewers behandelt. Der prozentuale Stärkegehalt errechnet sich dann aus der Gleichung:

$$s = \frac{8{,}826 \,.\, p}{a}.$$

Zur Bestimmung des Stärke- bezw. Trockensubstanzgehaltes der Kartoffeln aus dem spezifischen Gewicht mittels der Reimannschen Waage geben die Verfasser folgende Tabelle:

[1]) Landw. Vers.-St. **127**, 67 (1937).

Gewicht von 5 kg Kartoffeln unter Wasser *g*	Spezifisches Gewicht	Stärkegehalt %	Gewicht von 5 kg Kartoffeln unter Wasser *g*	Spezifisches Gewicht	Stärkegehalt %
292	1,062	10,2	467	1,103	18,4
296	1,063	10,4	471	1,104	18,6
300	1,064	10,6	475	1,105	18,8
305	1,065	10,8	479	1,106	19,0
310	1,066	11,0	483	1,107	19,2
314	1,067	11,2	487	1,108	19,4
318	1,068	11,4	491	1,109	19,6
323	1,069	11,6	495	1,110	19,8
327	1,070	11,8	500	1,111	20,0
331	1,071	12,0	504	1,112	20,2
335	1,072	12,2	508	1,113	20,4
340	1,073	12,4	512	1,114	20,6
345	1,074	12,6	516	1,115	20,8
349	1,075	12,8	520	1,116	21,0
353	1,076	13,0	524	1,117	21,2
357	1,077	13,2	528	1,118	21,4
362	1,078	13,4	532	1,119	21,6
366	1,079	13,6	536	1,120	21,8
370	1,080	13,8	540	1,121	22,0
375	1,081	14,0	544	1,122	22,2
379	1,082	14,2	548	1,123	22,4
383	1,083	14,4	552	1,124	22,6
387	1,084	14,6	556	1,125	22,8
392	1,085	14,8	560	1,126	23,0
396	1,086	15,0	563	1,127	23,2
400	1,087	15,2	567	1,128	23,4
404	1,088	15,4	571	1,129	23,6
409	1,089	15,6	575	1,130	23,8
413	1,090	15,8	579	1,131	24,0
417	1,091	16,0	583	1,132	24,2
421	1,092	16,2	587	1,133	24,4
425	1,093	16,4	591	1,134	24,6
430	1,094	16,6	595	1,135	24,8
434	1,095	16,8	599	1,136	25,0
438	1,096	17,0	602	1,137	25,2
442	1,097	17,2	606	1,138	25,4
446	1,098	17,4	610	1,139	25,6
450	1,099	17,6	614	1,140	25,8
455	1,100	17,8	618	1,141	26,0
459	1,101	18,0	622	1,142	26,2
463	1,102	18,2			

Um die Grädigkeit von Rohstärkemilch zu ermitteln, die wegen starker Schaumbildung und wegen des Absitzens der Stärke nicht durch Spindeln festgestellt werden kann, läßt O. Wolff[1]) in besonderen Standgläsern die Stärke $^1/_2$, $^3/_4$ oder 1 Stde. absitzen und bestimmt die Höhe des Sedimentes in Millimetern. Mit Hilfe einer Tabelle läßt sich dann der Stärkegehalt in Baumégraden angeben.

Gleichfalls zur Stärkebestimmung in Kartoffeln nimmt L. W. Jirak[2]) Stellung. Zur Feststellung eines mittleren Stärkegehaltes ist es gleichgültig, ob man zur polarimetrischen Stärkebestimmung vom trockenen Pulver oder von den frisch geriebenen Kartoffeln ausgeht. Stoffumwandlungen verschlechtern gegen Ende der Kampagne den Reinheitsquotienten. Frostschäden werden analytisch an sprunghaftem Sinken des Reinheitsquotienten erkannt.

Einen Nachweis und eine quantitative Bestimmung von Glycerin in Marzipan und Persipan empfiehlt H. Kluge[3]). *1. Nachweis:* 10—20 *g* der zerkleinerten Probe werden mit wasserfreiem Natriumsulfat und Seesand verrieben und in einem 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit wasserfreiem, frisch destilliertem Aceton geschüttelt. Nach einmaligem Aufkochen und Stehen über Nacht wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand $^1/_2$ Stde. bei 70° getrocknet. Zur Beseitigung des Fettes behandelt man mehrmals mit Petroläther und gießt jedesmal die Petrolätherlösung durch ein kleines Filter ab. Nach Entfernung der Petrolätherreste nimmt man in etwa 2—3 *ccm* Aceton auf, führt in ein Reagensglas über und verdampft dann das Aceton auf dem Wasserbad. Die letzten Reste werden mit dem Handgebläse beseitigt. Der Rückstand wird mit etwas Kaliumbisulfat versetzt und über der Sparflamme bis zum Auftreten weißer Dämpfe erhitzt. War Glycerin vorhanden, so färbt sich ein an einem Glasstab hängender Tropfen Piperidin-Nitroprussidnatriumreagens blau (20 Tropfen 1%ige Nitroprussidnatriumlösung +3 Tropfen Piperidin). *2. Quantitative Bestimmung:* Die Methode stützt sich auf das Isopropyljodidverfahren, wobei die Wirkung eines wasserlöslichen Stoffes, der Glycerin vortäuschen könnte, ausgeschaltet wird. 10 *g* Substanz werden wie oben mit Seesand und Natriumsulfat zerrieben; das Gemisch wird quantitativ mit wasserfreiem Aceton im Soxhletapparat extrahiert (6 Stdn.). Das Aceton wird aus dem Auszug abdestilliert und der Rückstand $^1/_2$ Stde. bei 70° getrocknet. Der Rückstand wird mit 49,5 *ccm* Wasser aufgenommen und darauf mit 0,5 *ccm* dialysierter Eisenlösung (Merck) geschüttelt. Nach Zusatz von etwa 3,5 *g* Kochsalz und kräftigem Schütteln wird filtriert. In 5 *ccm* des fettfreien klaren Filtrates bestimmt man das Glycerin nach der amtlichen Weinvorschrift. R. Strohecker.

Bestimmung von Vitamin C in Lebensmitteln. Bei der Bestimmung des C-Vitamin-Gehaltes der Kartoffeln empfehlen A. Scheunert, J. Reschke und Eva Kohlemann[4]) folgende Arbeitsweise.

[1]) Ztschrft. f. Spiritusind. **58**, 401 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2847 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Spiritusind. **59**, 283 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3005 (1936). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 34 (1937). — [4]) Biochem. Ztschrft. **288**, 261 (1936).

a) Methodik zur Bestimmung des C-Vitamingehaltes in rohen Kartoffeln. Eine Kartoffel wird gut abgewaschen und sorgfältig abgetrocknet. Mit einem silbernen, feuervergoldeten Messer wird aus der Mitte der Kartoffel rasch eine Scheibe herausgeschnitten; davon werden 10 *g* schnell abgewogen. Diese 10 *g* verreibt man in einem tiefen Mörser mit eisenfreiem Sand und 8 *ccm* 20%iger Trichloressigsäure. Dann fügt man weitere 12 *ccm* 20%iger Trichloressigsäure hinzu, schüttet das Gemisch in ein Zentrifugenglas, spült mit 5 *ccm* doppelt destilliertem Wasser nach und zentrifugiert 5 min lang. Die überstehende Flüssigkeit bringt man in ein 100 *ccm*-Kölbchen. Das Sediment wird 2mal mit je 10 *ccm* 5%iger Trichloressigsäure (die man vorher zum Nachspülen des Mörsers verwendet hat) aufgerührt und wiederum je 5 min zentrifugiert. Die Waschflüssigkeiten vereinigt man mit dem Zentrifugat und füllt mit 2mal destilliertem Wasser auf 100 *ccm* auf. 25 *ccm* dieser Gesamtflüssigkeit gibt man in ein Zentrifugenglas von 2 *ccm* lichter Weite und titriert mit einer 0,001 n-Lösung von 2,6-Dichlorphenol-indophenol (Merck) unter ständigem Umrühren so lange, bis eine 30 Sek. anhaltende schwache Rosafärbung entsteht. Die Farbstofflösung wird vorher gegen reine Ascorbinsäure eingestellt (88 *mg* in 100 *ccm* doppelt destilliertem Wasser). Diese Ascorbinsäurelösung wird zu gleichen Teilen mit n-Essigsäure unter Vermeidung von Sonnen- bezw. starkem Tageslicht vorher gegen 0,01 n-Jodlösung titriert. Der Farbstoff wird im Eisschrank im Dunkeln aufbewahrt. Die Farbstofflösung muß jede Woche eingestellt werden und ist nur etwa 3 Wochen brauchbar.

b) Methodik zur Bestimmung des C-Vitamingehaltes in gekochten Kartoffeln. Drei verschieden große Kartoffeln werden aus dem Kochtopf entnommen, geschält (sofern sie in der Schale gekocht worden sind) und in eine Porzellanschüssel gegeben. Zu je 10 *g* Kartoffelgewicht fügt man 3 *ccm* etwa 8%iger alkoholischer Essigsäurelösung hinzu. (Zur Herstellung dieser Essigsäure werden 100 *ccm* Methylalkohol mit 8 *ccm* Eisessig versetzt.) Man zerdrückt die Kartoffeln mit einem Pistill und wägt die Gesamtmasse ab. Zur eigentlichen Bestimmung wird von dieser Gesamtmasse so viel abgewogen, wie 10 *g* Kartoffelsubstanz entspricht. Diese Menge wird mit eisenfreiem Sand verrieben, mit 17 *ccm* methylalkoholischer Essigsäure versetzt und zentrifugiert. Das Zentrifugat wird in ein 100 *ccm*-Kölbchen übergeführt und der Rückstand genau wie oben zunächst mit 20%iger Trichloressigsäure + 5 *ccm* Wasser, dann 2mal mit je 10 *ccm* 5%iger Trichloressigsäure durch erneutes Zentrifugieren vollständig extrahiert. Die Zentrifugate werden alle in das 100 *ccm*-Kölbchen geschüttet, mit doppelt destilliertem Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt und, wie oben angegeben, weiter behandelt.

Über die jährlichen Schwankungen des Gehaltes an C-Vitamin verschiedener Gemüsearten berichtet Flora Hanning[1]).

Da die chemischen und biologischen Bestimmungsmethoden für C-Vitamin eine weitgehende Übereinstimmung der Werte zeigten, wurden zuletzt nur noch die chemischen Methoden verwendet. Der Gehalt an

[1]) Journ. of Nutrit. **12**, 405 (1936).

Vitamin C wurde durch Ermittlung des Reduktionswertes mittels des Indophenolreagenses festgestellt. Zur Anwendung kam die Methode von O. A. Bessey und C. G. King[1]). Vom zugesetzten C-Vitamin konnten durchschnittlich 95,75% wiedergefunden werden. Als biologische Methode wurde diejenige von H. C. Sherman, V. K. La Mer, H. L. Campbell[2]) angewendet mit einer Zulage von 2% getrockneter Backhefe und 2% Lebertran zur Grunddiät.

Die im Laufe von fünf aufeinanderfolgenden Jahren durchgeführten Analysen zeigten recht erhebliche Schwankungen des Gehaltes der wichtigsten Gemüsearten an Vitamin C. Der Gehalt der Tomaten an Vitamin C war im Jahre 1935 geringer als derjenige im Jahre 1933. Umgekehrt lagen die Verhältnisse beim Spinat. Allgemein gültige Angaben über den Gehalt der Gemüsearten an Vitamin C lassen sich nicht machen. Er muß jährlich neu bestimmt werden. I. Abelin.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Eine neue Methode zur Untersuchung von Brandschiefern beschreibt J. Barlot[3]). Nachdem frühere eigene[4]) Verfahren und die anderer Forscher erwähnt und kritisiert worden sind, geht der Verfasser zur Schilderung seines Apparates über: In einem elektrischen Widerstandsofen kann ein feuerfestes Porzellan- oder Metallrohr zu $^2/_3$ seiner Länge erhitzt werden. In diesem Rohr liegt ein Hohlcylinder aus gelochter Asbestpappe oder aus Chromnickel- oder Stahldrahtnetz, dessen Enden mit Scheiben aus Asbest oder Drahtnetz geschlossen sind. An das Rohr schließt sich auf der einen Seite das Kondensationssystem an, welches aus einem Rohr A besteht, das mit Eis-Kochsalz-Mischung auf einige Grade unter 0° C abgekühlt wird, und dahinter einen Sommelet-Kühlapparat enthält, der in ein Kohlendioxydschnee-Aceton-Gemisch eintaucht. Weiter folgt ein Absorptionsapparat für Kohlendioxyd und eine Glocke zum Auffangen des Gases. Das andere Ende des Rohres trägt einen zweifach durchbohrten Stopfen. Durch die eine Bohrung tritt ein mit Wasserdampf beladener Kohlendioxydstrom ein. Durch die andere Bohrung gleitet mit Reibung ein Glas- oder Eisenstab, welcher in ein senkrecht zur Rohrachse stehendes Scheibchen endigt. Das Muster in Größe von 100—300 *g* (je nach dem voraussichtlichen Gehalt) wird in Form von Körnern von Getreidekorngröße gebracht, welche durch Absieben von Staub befreit sind. Ist der Apparat mittels des Kohlendioxydstroms durchgespült und auf 500—600° C erhitzt, so führt man den Hohlcylinder in das Rohr ein, indem man ihn zunächst in unmittelbarer Nähe des Stopfens beläßt, schließt das Rohr, läßt den Kohlendioxydstrom hindurchgehen und heizt den Dampfentwickler an. Ist der

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **102**, 151 (1935). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **44**, 165 (1922); vergl. diese Ztschrft. **102**, 155 (1935). — [3]) Bull. soc. chim. de France [5] **1**, 1015 (1934). — [4]) Compt. rend. **196**, 1116 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 68 (1935); Compt. rend. **197**, 850 (1933).

Kochpunkt erreicht, so stößt man mittels des Scheibenstabes das Brandschiefermuster an die erhitzte Stelle in den ringförmigen Hohlraum zwischen die beiden Rohrwandungen. Die Destillation beginnt sofort und die gebildeten Produkte verdichten sich. Hat die Entwicklung aufgehört, was man an der vollständigen Absorption des Gases im Ätznatronwäscher hinter dem Sommeletrohr bemerkt, so beendet man die Bestimmung wie folgt: Ohne den Kohlendioxydstrom zu unterbrechen läßt man den Apparat auf die Umgebungstemperatur abkühlen und erwärmt dann das erste Kühlgefäß A auf 70—80° C, wodurch man das Verdichten einiger leichter Kohlenwasserstoffe in dem Sommeletrohr und auch etwas Gasentwicklung bewirkt. Mit einigen Tropfen reinen Petroläthers sammelt man das, was sich etwa an den Wänden des ersten Rohres A abgesetzt hat oder am äußersten Ende des Rohres, das aus dem Ofen heraustritt. Man verjagt dann diesen Petroläther durch abermaliges Erhitzen auf 75—80° C und beendet die Bestimmung in üblicher Weise. Dieses Verfahren läßt sich nicht nur zur Analyse von Brandschiefern, sondern auch zur Prüfung von bituminösen Sandsteinen und Kalksteinen und ebenso von Ligniten verwenden. K. Fresenius.

Ein Prüfverfahren für plastische Kittmaterialien, dessen Einzelheiten im Original einzusehen sind, wird von D. W. Kessler[1]) angegeben. K. Fresenius.

Die Untersuchung der Oberfläche von Weißblech nach einem optischen Verfahren schildern W. E. Hoare und B. Chamers[2]). Wird die zu prüfende Fläche durch eine optische Ebene senkrecht mit monochromatischem Licht beleuchtet, so treten an unebenen Stellen Interferenzringe auf, die mikroskopisch beobachtet oder photographiert werden können. Aus der Formel $\delta = 273\,N \cdot 10^{-7}$ läßt sich die Tiefe (δ) von Poren berechnen. Sie gilt für $\lambda = 546\,m\mu$ (Quecksilberdampflampe mit Wrattenfilter Nr. 62). N bedeutet die Anzahl der Ringe. Für bestimmte Fälle wird das Verfahren dadurch abgeändert, daß die optische Ebene eine schwache Neigung erhält. Dadurch ist es möglich, die Lage der tiefsten Stelle einer rinnenartigen Vertiefung (Korngrenzen) genau anzugeben. K. Fresenius.

Ein Prüfverfahren für kolloide Graphitschmiermittel schildert H. A. König[3]). Die Firma Riedel-de Haen hat zwei Prüfarten für den kolloiden Zustand und die Beständigkeit einer Graphitlösung für den technischen Verbraucher ausgearbeitet; a) die Docht- und b) die Filterprobe. a) Die Dochtprobe gibt besonders über den kolloiden Zustand und den Gesamtaufbau eines Erzeugnisses sehr anschauliche Aufschlüsse. Man verwendet zwei geeichte Meßcylinder von 25 *ccm* Fassungsraum, die mit durchbohrten Korkstopfen verschlossen und durch diese hindurch mit einem U-förmigen Glasröhrchen von 6 *mm* lichter Weite miteinander

[1]) Proc. Americ. Soc. Test. Mat. **35**, II, 581 (1935). — [2]) Sheet Metal Ind. **9**, 614 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 162 (1936). — [3]) Automobiltechn. Ztschrft. **38**, 544 (1935).

verbunden sind. Durch dieses Glasröhrchen wird ein Baumwolldocht (wie er zu Feuerzeugen Verwendung findet) in einer Stärke von 47 Garnfäden derart durchgeführt, daß man ein 1 *m* langes Stück in der Mitte knickt, durch das Glasröhrchen zieht und dann durchschneidet, so daß jetzt zwei Dochte mit zusammen 94 Fäden parallel nebeneinander liegen. Das etwas höher stehende Meßglas I wird mit einer Petroleumlösung von 0,1% wirklichem Gehalt an Graphit gefüllt. Für die zu prüfenden kolloiden Graphiterzeugnisse ist je nach ihrem Gehalt an Graphit die zur Lösung benötigte Petroleummenge genau zu errechnen. Meßcylinder I wird vollgefüllt und durch das U-Rohr mit Docht mit dem tieferstehenden leeren Meßcylinder II verbunden. Man benutzt zur Herstellung der Lösung das einheitliche Lampenpetroleum (Starklichtpetroleum mit 96% „Hayfraktion"). Versuchsvorgang: Nach kurzer Zeit färbt sich der Docht durch das angesaugte Petroleum gelblich und dann grau an. Bei 20° C Raumtemperatur erscheinen am Ende des Dochtes in Gefäß II blanke Tröpfchen, die allmählich trüber werden. Nach 10—15 Stdn. werden Docht und Flüssigkeit in Gefäß II teebraun, grau getrübt und kaum mehr durchsichtig. Nach etwa 70 Stdn. ist Gefäß I leer. Das Filtrat in II ist braunschwarz und undurchsichtig, in I ist nur ein geringer schwarzgrauer Bodensatz zurückgeblieben. Der Graphit ist also tatsächlich kolloidal und durch die engsten Maschen des Dochtes durchgegangen, wird also auch die engsten Siebe, Filter und Röhrchen des Motors passieren können. Anderenfalls ist der Rückstand in I größer und die Lösung in II nur gelbbraun. In der Lösung kann man beim Schütteln im auffallenden Licht Schlieren und Wolkenbildung beobachten. — b) Die Filterprobe. Die nach Gefäß II übergegangene Graphitlösung filtriert man durch ein Schleicher und Schüll-Filter Nr. 602, extra hart, das nach Wo. Ostwald etwa 0,0015 *mm* größte Porenweite besitzt. Das Filtrierpapier wird dabei durch den zurückgehaltenen Graphit schwarz gefärbt, was als ein Beweis für den Gehalt der ursprünglichen Lösung an wirklich kolloidalem Graphit zu betrachten ist. Man kann so eine ganze Reihe verschiedener Graphiterzeugnisse nebeneinander prüfen, nachher die Dochte und Filtrate nebeneinander aufstellen und ihre Färbungen vergleichen. Den Versuchen mit Petroleum parallel, wenn auch viel langsamer, verlaufen die Prüfungen mit Spindel- oder anderen Mineralölen; die ersteren sind ja besser den Verhältnissen der Praxis angepaßt, aber die Resultate bleiben, wie gesagt, die gleichen. Wichtig ist bei den Prüfungen die Einhaltung konstanter Temperaturen. Trägt man die Ergebnisse in ein Kurvenbild ein, in dem die Abszisse die Zeit, die Ordinate die übergesaugte Flüssigkeitsmenge zeigt, so bekommt man ein Bild der Gleichmäßigkeit der kolloiden Beschaffenheit; Knicke zeigen dann Verstopfungen durch gröbere Graphitteilchen an. Soll die Beständigkeit einer Graphitlösung festgestellt werden, so hat man der anfangs stabilen Lösung in Öl nach und nach abgemessene Mengen Ölsäure zuzusetzen und im Verlauf von 24 Stdn. den Flockungspunkt festzustellen. Für den Verbrennungsmotor geeignete Erzeugnisse müssen einem Ölsäurezusatz von mehreren Prozenten standhalten, ohne auszuflocken. —

Über die wirkliche Brauchbarkeit solcher kolloidaler Graphitölmischungen im Verbrennungsmotor sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

K. Fresenius.

Über die qualitative und quantitative Bestimmung von Sulfitablauge hat F. Roll[1]) gearbeitet. Prüfungen: Mit Salzsäure (1:1) oder noch besser mit Phosphorsäure entwickelt sich vor oder beim Erhitzen Schwefeldioxydgeruch; das Schwefeldioxyd kann nach Frank mit Kaliumjodat nachgewiesen werden: In 100 *ccm* einer 2%igen Lösung von Stärke in kochendem Wasser, die mit 0,5 *g* Kaliumjodat (KJ-frei!) versetzt wird, taucht man Filtrierpapierstreifen ein und trocknet sie im Dunkeln. Feuchtet man einen solchen Streifen mit destilliertem Wasser an, so rufen Spuren von Schwefeldioxyd Bläuung hervor. Will man Schwefeldioxyd in Lösung nachweisen, so hat man die Streifen vor dem Eintauchen mit Salzsäure zu tränken. Auch mittels der Bleisulfidreaktion gelingt der Nachweis: Man behandelt die Salzsäurelösung der Sulfidablauge mit Zinkgranalien und hängt Bleinitratpapier darüber, erwärmt nötigenfalls, wobei im Fall der Anwesenheit von Schwefeldioxyd Schwärzung eintritt. — Lignosulfosäure gibt mit alkoholischer salzsaurer Phloroglucinlösung[2]) eine weinrote Färbung, mit salzsaurer Benzidin- oder Naphthylaminlösung wird eine gelbe Färbung erzeugt. Man kann auch die von O. Gerngroß und H. Herfeld[3]) abgeänderte Methode von H. R. Procter und S. Hirst[4]) anwenden, indem man zu 10 *ccm* der einmal (also nicht notwendigerweise völlig klaren) filtrierten Lösung 0,2 *ccm* 25%ige Salzsäure zusetzt, kräftig schüttelt und nach 10 min filtriert. 5 *ccm* des absolut klaren Filtrats werden mit 0,5 *ccm* reinem Anilin (Merck pro analysi) und nach kräftigem Durchschütteln mit 2 *ccm* konz. Salzsäure versetzt. Nach genau 15 min ist eine etwa eintretende Trübung festzustellen. Faulende Holzstoffe, Huminsäuren reagieren nicht mit. Negativer Ausfall zeigt eindeutig Abwesenheit von Sulfitablauge an. 100 *ccm* salzsaure Cinchoninlösung (5 *g* Cinchonin werden in einem 1 *l*-Kolben mit 20 *ccm* 0,1 n-Salzsäure durch $^1/_2$stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, auf 900 *ccm* mit Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen auf 1000 aufgefüllt) werden mit 25%iger Salzsäure (D 1,124) 1 min gekocht und nach gutem Abkühlen durch ein gehärtetes Filter filtriert; 50 *ccm* des klaren Filtrats werden auf dem Drahtnetz auf genau 70° C erwärmt und mit 20 *ccm* obiger Cinchoninlösung versetzt, zum Kochen erhitzt und weitere 2 min im Kochen erhalten; sie scheiden einen in Ammoniak löslichen grauweißen Niederschlag aus (Appelius-Schmidt-Reaktion). Auch kann nach L. Meunier und O. Gerngroß[5]) zum qualitativen Nachweis in Lösungen von mindestens 10%iger Sulfitablauge die Fluorescenz in der Quarzlichtlampe herangezogen werden. — Quantitativer Nachweis zur

[1]) Gießerei **22**, 628 (1935). — [2]) 1 *g* Phloroglucin wird in 50 *ccm* Alkohol gelöst und unmittelbar vor dem Gebrauch ein Volumen des Reagenses mit $^1/_2$ Volumen konz. Salzsäure gemischt. — [3]) Collegium 1909, S. 237; vergl. diese Ztschrft. **96**, 67 (1934). — [4]) Collegium 1932, S. 237; vergl. diese Ztschrft. **96**, 68 (1934). — [5]) Cuir techn. **15**, 166 (1926); Collegium 1931, S. 24.

Überwachung der Güte der Ablauge. Man hat zu spindeln, die Trockensubstanz, den Gesamtschwefel, das durch Säure austreibbare Schwefeldioxyd, Kaliumoxyd, Gips, Wasser und Asche zu bestimmen, am besten nach den Methoden der Celluloseindustrie. Gesamtschwefel: 5 *ccm* Ablauge werden im Porzellantiegel mit einigen *ccm* konz. Bromlösung $^1/_4$ Stde. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, so daß bei Säurezusatz später kein Schwefeldioxyd mehr entweicht. Man setzt nun 10 *ccm* konz. Salpetersäure zu und erhitzt weiter bis zur völligen Oxydation (wenn nötig unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure), dampft dann mit Salzsäure ein, verjagt die Salpetersäure und fällt wie üblich mit Bariumchlorid. Zur Bestimmung des durch Säure austreibbaren Schwefeldioxyds destilliert man in einem Destillationsapparat am besten mit Phosphorsäure das Schwefeldioxyd über und titriert, nachdem man es in überschüssiger titrierter Jod- oder Natriumbicarbonatlösung aufgefangen hat, den Jod- bezw. Natriumbicarbonatüberschuß zurück, oder man oxydiert mit Wasserstoffperoxyd und fällt das Sulfat als $BaSO_4$. Durch die Destillation mit Phosphorsäure wird das freie Schwefeldioxyd und ein Teil des organisch gebundenen ausgetrieben, von letzterem um so mehr, je länger man destilliert. Zur Bestimmung des Trockenrückstands und der Asche wägt man 5 *g* der Lauge in einer flachen Platinschale ab und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ab, indem man von Zeit zu Zeit die auf der Oberfläche sich bildende Haut durchstößt, trocknet bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz und wägt so den Trockenrückstand. Dann verschwelt man und glüht schließlich. Schwer verbrennliche Kohleteilchen verbrennen, wenn man die Asche mit Wasserstoffsuperoxyd befeuchtet und wiederum glüht. Die Prüfung der Lignosulfosäure bezw. ihres Kalksalzes geschieht nach A. Noll und F. Hölder[1]). Die Messung des vergärbaren Zuckers ist wichtig, weil ausgegorene, also zuckerfreie Ablauge nicht mehr die für Gießereiformzwecke nötige Klebkraft besitzt. Man benutzt zur Gesamtzuckerbestimmung der Ablauge die gravimetrische Methode nach B. Glassmann[2]) oder die elektrometrische Methode des gleichen Autors oder arbeitet mit Fehlingscher Lösung. Auch kann man nach M. Kleinstück[3]) verfahren: Man verdünnt die Lauge 1:5 und läßt sie auf alkalische Quecksilbercyanidlösung wirken. Das durch Reduktion entstehende Quecksilber wird mit 0,1 n-Jodlösung aufgenommen und der Jodüberschuß zurücktitriert. — Einzelheiten dieser Methode sowie Tafeln zur Kennzeichnung und quantitativen Zusammensetzung von Sulfitablaugen sind im Original einzusehen.

K. Fresenius.

Den Einfluß der Temperatur beim Veraschen auf die Genauigkeit der Bestimmungen von Phosphor in Gras hat F. L. Ashton[4]) untersucht. Seit längerer Zeit wird beobachtet, daß beim Veraschen von phosphorhaltiger organischer Substanz leicht Phosphorverluste entstehen

[1]) Verein Zellstoff- u. Papierchemiker u. -Ing. 1931, S. 485. — [2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 503 (1906); vergl. diese Ztschrft. **46**, 200 (1907). — [3]) Zellstoff u. Papier **3**, 51 (1923). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 106 T (1936).

und daß unlösliche Meta- oder Pyrophosphate gebildet werden, welche nicht aus der Asche herausgelöst werden können. Aus den Versuchen geht hervor, daß ein Zusatz von Magnesiumnitrat beim Veraschen unnötig ist, so lange die Temperatur nicht über 600° C gesteigert wird, bei 800° C läßt sich ein Verlust durch Zusatz von Magnesiumnitrat noch beseitigen, bei 1000° C kann auch Magnesiumnitratzusatz Verluste nicht verhindern. Die „nasse" Methode liefert vergleichbare Resultate mit den Arbeitsweisen bei 400° und 600° ohne und bei 800° C mit Magnesiumnitratzusatz. K. Fresenius.

Phosphorsäure in Düngemitteln. Eine Schnellmethode zur Bestimmung der assimilierbaren Phosphorsäure in frisch hergestellten Superphosphaten bringen N. W. Iljin und W. F. Tschapygin[1]): 2,5 *g* Superphosphat werden getrocknet und dann mit 20—25 *ccm* Wasser fein vermahlen; das Gemisch wird in einen 250 *ccm*-Meßkolben filtriert und der Rückstand noch 3mal mit je 20—25 *ccm* Wasser zerrieben; schließlich wird der Rückstand noch mit Wasser nachgewaschen, bis etwa 200 *ccm* Filtrat erhalten werden. Nach Ansäuern mit einigen Tropfen Salpeter- oder Salzsäure wird das Filtrat auf 250 *ccm* aufgefüllt, durchgerührt und die zur Analyse benötigte Menge abfiltriert. Das Filter samt Rückstand wird in einen zweiten Meßkolben von 250 *ccm* übertragen, mit 100 *ccm* Petermann-Reagens (Ammoniumcitratlösung) versetzt und geschüttelt, bis das Filter zu Flocken zerfallen ist. Darauf erwärmt man unter mehrmaligem Durchschütteln auf 70° C, kühlt nach genau 45 min den Kolben im Wasserstrahl ab und füllt zur Marke auf. Zur Analyse werden aus beiden Kolben je 50 *ccm* Filtrat entnommen, gemischt, mit Ammoniak neutralisiert und mit 10 *ccm* einer 50%igen Lösung von Ammoniumcitrat versetzt. Man gibt nun tropfenweise 25—30 *ccm* Magnesiamischung und $^1/_4$ Volumen 25%iges Ammoniak hinzu und schüttelt auf der Schüttelmaschine 30 min lang, filtriert und wäscht den Niederschlag mit 2,5%igem Ammoniak (bis auf 100 *ccm* Waschwasser), verbrennt das Filter und glüht bis zur Gewichtskonstanz. Die Prozente an assimilierbarer Phosphorsäure errechnet man nach der Formel:

$P_2O_5 = a \,.\, 0{,}6379 \,.\, \frac{5 \,.\, 100}{n}$, wobei a das Gewicht des Niederschlages, n die Einwage ist.

Über die Phosphorsäureanhydridbestimmung bei in Wagnerschem Reagens löslichen Mineralphosphaten schreibt Eugenio Alberti[2]): Auf Grund von Versuchen wird bewiesen, daß bei calciumoxydreichen Mineralphosphaten infolge teilweiser Neutralisation der Citronensäure die Phosphorpentoxydwerte zu niedrig ausfallen. Der Verfasser empfiehlt deshalb, vorher eine Bestimmung des Calciumcarbonats auszuführen, dann eine äquivalente Menge von Citronensäurelösung zu dessen Neutralisation zuzugeben und darauf erst die vorgeschriebene Menge 2%iger Citronensäurelösung hinzuzufügen.

[1]) Journ. Chem. Ind. (russ.) **12**, 819 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3203 (1936). — [2]) Ann. R. Staz. sperim. Agraria Modena **3**, 193 (1932/34); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 269 (1935).

Über die Anwendung der Denigès-Methode bei Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Carbonatböden berichtet A. W. Alexejewa[1]): Die Methode von Denigès zur Bestimmung des citratlöslichen Phosphorsäureanhydrids ist ohne Entfernung der Citronensäure bei einer Konzentration bis 0,9 *ccm* in 50 *ccm* durchführbar. Ein Vergleich der Analysen mit den Ergebnissen der Gefäßversuche ergibt, daß die Methode von Denigès die Böden nach ihrem P_2O_5-Bedarf in drei Gruppen einzuteilen erlaubt: Böden, enthaltend bis 300 *mg* P_2O_5/*kg* haben sehr großen Bedarf an Phosphorsäure, Böden mit 300—800 *mg* P_2O_5/*kg* zeigen mittleren Bedarf, Böden mit über 800 *mg* P_2O_5/*kg* bedürfen keiner Phosphatdüngung. Ausführung der Analyse: Man bestimmt nach dem Carbonatgehalt die zur Neutralisation des Bodens erforderliche Menge Citronensäure. Im 50 *ccm*-Kolben werden 5 *g* Boden mit n-Citronensäurelösung (+ 15 *ccm* Überschuß) versetzt, mit Wasser zu 50 *ccm* aufgefüllt und 1 Stde. geschüttelt. Nach 24 Stdn. wird nochmals 1 Stde. geschüttelt. Nach 48 Stdn. wird filtriert und im Filtrat die Phosphorsäure nach Denigès bestimmt. Auf 1 *ccm* Auszug gibt man 6 Tropfen 1%ige Zinnchlorürlösung zu.

Eine modifizierte Technik bei der Bestimmung des citratunlöslichen Phosphorsäureanhydrids entwickeln W. H. Mc Intire und L. J. Hardin[2]): Die früher geübte Technik bei der Bestimmung des citratunlöslichen P_2O_5-Anteils in Düngemitteln versagt bei den durch Ammonifizierung gebildeten Tricalciumphosphaten und den sehr feinen „kolloidalen" Phosphaten; denn das zunächst klare heiße Ammoniumnitrat-Filtrat trübt sich häufig beim Waschen des Rückstandes mit heißem Wasser. Auf diese Weise kann eine höhere Löslichkeit vorgetäuscht werden. Den Verfassern gelang es teilweise, diese nachträgliche Trübung durch Benutzung von Ammoniumcitratlösungen von verschiedener Konzentration oder von 5%igen Ammoniumnitratlösungen zum Auswaschen zu verhindern. Als Versuchsmaterial dienten acht verschiedene, teils natürliche, teils künstliche Phosphatdünger. Es zeigte sich auch, daß die Trübungen nicht immer mit einer Verminderung des unlöslichen P_2O_5-Anteils parallel laufen müssen, woraus zu schließen ist, daß sie mindestens zum Teil durch dispergierte Kieselsäure gebildet werden. Welches Salz und welche Konzentration der Salzlösung am meisten geeignet ist, konnte auf Grund dieser Versuche noch nicht entschieden werden.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in kalkhaltigem Nitrophoska vergleicht W. Lepper[3]) folgende drei Arbeitsweisen: a) Bestimmung der Gesamtphosphorsäure durch Aufschließen mit Salpetersäure und Fällen der Phosphorsäure nach N. v. Lorenz. b) Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure nach der Industriemethode: 1 *g* Nitrophoska zerreibt man mit 100 *ccm* Petermannscher

[1]) Chemisat. socialist. Agric. (russ.) Nr. 8, 41 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2187 (1936). — [2]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 297 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3428 (1935). — [3]) Landw. Vers.-St. **123**, 345 (1935); vergl. hierzu diese Ztschrft. **98**, 161 (1934).

Lösung in einer Reibschale, spült in einen 250 *ccm*-Meßkolben über, schüttelt 3 Stdn. und erwärmt dann 1 Stde. im Wasserbad bei 40° C, füllt mit Wasser auf und filtriert. In 25 *ccm* des Filtrats fällt man die Phosphorsäure nach v. Lorenz. c) Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure nach dem abgekürzten Verfahren: 2,5 *g* Nitrophoska (durch ein 1 *mm*-Sieb getrieben) schüttelt man mit 250 *ccm* Petermannscher Lösung 3 Stdn. im Rotierapparat (30—40 Umdrehungen/min) und bestimmt in 15 *ccm* des Filtrats die Phosphorsäure nach v. Lorenz. Ergebnisse:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Mittel
Methode a .	13,96	14,64	11,1	12,51	12,89	11,49	12,87	12,93	12,76	13,57	12,87
„ b .	13,45	13,11	9,84	11,76	12,39	10,93	12,56	12,28	12,25	13,20	12,18
„ c .	13,29	13,00	9,52	11,32	11,38	10,49	12,26	11,78	11,74	12,70	11,80

Nach dem abgekürzten Verfahren hat man also im Mittel 0,38% Phosphorsäure weniger gefunden als nach der Industriemethode. Ob man die durch Erwärmen in Lösung gegangene Phosphorsäure als pflanzenphysiologisch wertvoll ansehen kann, ist zu bezweifeln.

Einige Beispiele von Phosphorsäurebefunden aus der Praxis nach dem Verfahren von C. Dreyspring und W. Heinz[1]) teilt J. Görbing[2]) mit. Aus den beigegebenen Analysenreihen und Einzelausführungen der Originalarbeit erhellt die Zweckmäßigkeit des Untersuchungsverfahrens von Dreyspring-Heinz.

Eine vereinfachte alkalimetrische Bestimmungsmethode für Phosphorsäure gibt R. Heublum[3]) an. Von den verschiedenen maß- und gewichtsanalytischen Methoden wird als rasch ausführbar die Methode von J. Bongartz[4]) eingehend beschrieben, aber zum Schluß die verfeinerte und vereinfachte Methode von B. Glassmann[5]) empfohlen. Bei Fischmehl z. B. werden 2 *g* in einem Porzellantiegel von 50 *ccm* Inhalt mit 8 *g* eines Gemisches aus gleichen Gewichtsteilen Natronsalpeter und wasserfreier Soda innigst gemischt und, wie üblich, anfangs bei mäßiger Flamme und schließlich auf dem Gebläse aufgeschlossen; die Schmelze löst man in wenig verdünnter Salpetersäure (1:2) und dampft in einer Porzellanschale zur Trockne, nimmt den Abdampfrückstand mit Wasser auf, filtriert in einen 100 *ccm* Meßkolben und füllt auf. 50 *ccm* der Lösung neutralisiert man in einem Titrierkolben mit Normallauge und Methylorange als Indikator bis zur schwachen Gelbfärbung, dann läßt man aus einer in 0,1 *ccm* geteilten Normalbürette tropfenweise Salpetersäure bis zur schwachen Rotfärbung zufließen und titriert dann aus einer Mikro-

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **35**, 362 (1934). C. Krügel, C. Dreyspring und W. Heinz, Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **36**, 224 (1934). — [2]) Das Superphosphat **11**, 77 (1935). — [3]) Phosphorsäure **5**, 636 (1935). — [4]) Arch. der Pharm. **22**, 846 (1884). — [5]) Persönliche Mitteilung von B. Glassmann im analytisch-chemischen Laboratorium der Odessaer Konservenfabrik.

bürette mit Normallauge bis zur schwachen Gelbfärbung zurück, setzt 5 *ccm* m-Calciumchloridlösung zu und titriert nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthalein-Lösung mit Kalilauge bis zum Auftreten einer schwachen Rosafärbung. Dabei fällt man das Calcium als Tricalciumphosphat nach der Gleichung:

$$CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaCl_2 + 4\,KOH = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,KCl + 4\,H_2O$$

und Eisen und Aluminium nach der Gleichung:

$$2\,R_2H_3(PO_4)_3 + 2\,R(NO_3)_3 + 6\,KOH = 3\,R_2(PO_4)_2 + 6\,KNO_3 + 6\,H_2O$$

aus. Die verbrauchten *ccm* n-Natronlauge entsprechen den gesamten sauren Phosphaten. Die restlichen 50 *ccm* obiger Lösung dienen dann zur Bestimmung der an Eisen und Aluminium gebundenen Phosphorsäure. Man versetzt die Lösung mit Ammoniak im Überschuß, säuert mit Essigsäure stark an und erhitzt zum Sieden, filtriert den ausgefällten Niederschlag aus Eisen- und Aluminiumphosphat ab, wäscht mit Wasser aus und löst schließlich auf dem Filter in wenig Salzsäure, läßt nach dem Abspülen des Filters mit heißem Wasser erkalten und titriert, wie oben, jedoch ohne Zusatz von Calciumchlorid. Dabei bestimmt man nach der zweiten Gleichung nur saures Eisen- und Aluminiumphosphat. Zur Kontrolle der beiden Titrationen löst man den Niederschlag durch tropfenweisen Zusatz von n-Salpetersäure (Rosafärbung mit Methylorange) auf und titriert wie vorher mit oder ohne Calciumchlorid. Eine Reihe von Parallelbestimmungen nach den Methoden von J. Bongartz, von B. Glassmann bezw. von A. Neumann[1]) zeigt, daß die Unterschiede der Befunde die bei Parallelbestimmungen zulässige Grenze nicht überschreiten. (1 *ccm* n-Natronlauge = 0,03551 *g* P_2O_5; für die zweite Gleichung 1 *ccm* n-Natronlauge = 0,07102 *g* P_2O_5.) Von Hefen hat man, dem höheren Feuchtigkeitsgehalt entsprechend, 10 *g* Einwage zu nehmen, die man mit 0,5 *g* Ammoniumnitrat in einem 50 *ccm* Porzellantiegel gut vermischt und auf übliche Weise verkohlt. Dann setzt man 4 *g* Salpeter-Sodagemisch zu, schmelzt bis zur gleichförmigen, völlig weißen Schmelze und verfährt wie oben. Enthält die Substanz kein Eisen und Aluminium, so hat man nur die freie Säure unter Methylorangezusatz zu neutralisieren und das saure Salz nach Zusatz von Calciumchlorid und Phenolphthalein in das Tricalciumphosphat überzuführen. Liegt die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumsalz vor, so entfällt das Aufschließen; man löst den Niederschlag auf dem Filter in Salpetersäure, wäscht das Filter mit heißem Wasser, dampft die Lösung zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf und verfährt weiter wie oben. K. Fresenius.

Die Bestimmung des Calcium- und Phosphatgehaltes von Knochen untersuchen C. K. Deischer und W. M. Mc Nabb[2]). Es handelt sich um Knochenfunde aus Ausgrabungen in Ägypten, Zentralamerika und Alaska, und die chemische Untersuchung erstreckte sich auf die Bestimmung von Carbonat, Calcium und Phosphat. Zur Carbonatbestimmung wurde ein lufttrocknes Muster auf die übliche Art mit Salzsäure zersetzt und das Kohlendioxyd in einem Midvale-Absorptionsrohr mit

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **37**, 115 (1902); vergl. diese Ztschrft. **44**, 650 (1905); **49**, 2 (1910). — [2]) Analyst **60**, 750 (1935).

Ascarit aufgenommen. Die Bestimmung des Calciums und des Phosphats wurde in der so erhaltenen Lösung ausgeführt, indem sie aus dem Kochkolben in einen 500 *ccm*-Meßkolben übergeführt, aufgefüllt und aliquote Teile zu den Bestimmungen verwendet wurden.

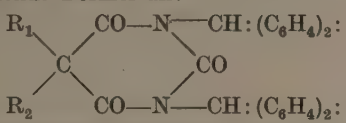
Für die Calciumbestimmung ist auf Grund der gemachten Beobachtungen die Methode mit Oxalsäure und Ammoniumoxalat vorzuziehen; für die Phosphatbestimmung gibt die Ammoniummolybdatmethode unter Titration mit Alkali und Rücktitrierung bei Zimmertemperatur die besten Resultate; bei höherer Temperatur werden zu hohe Resultate gefunden. K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Zur Identifizierung der therapeutisch wichtigen Barbitursäuren benutzen J. C. Jespersen und K. Th. Larsen[1]) deren Derivate mit Xanthydrol und p-Nitrobenzyl. Für die Xanthydrolderivate geben die Verfasser nachstehende Formel an:



Um die Xanthydrolderivate herzustellen, löst man die Barbitursäure in Eisessig, setzt Xanthydrol hinzu und erwärmt bis eben zum Sieden. Dabei entsteht sofort oder bald ein Niederschlag. Zur Herstellung der Nitrobenzylderivate löst man die Barbitursäure zusammen mit Natriumcarbonat in Wasser, erwärmt die Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzylchlorid am Rückflußkühler, läßt erkalten, saugt den entstehenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit wenig Alkohol und mit Wasser. Dann schüttelt man den ausgewaschenen Niederschlag mit n-Natronlauge, saugt ihn wieder ab und wäscht ihn von neuem mit Wasser. Hierauf löst man ihn in möglichst wenig Chloroform und fällt ihn durch Alkoholzusatz aus der Lösung. Jespersen und Larsen haben die zur Identifizierung geeigneten Konstanten der verschiedenen Barbitursäuren, sowie die Schmelzpunkte von deren Xanthydrol- und Nitrobenzylderivaten ermittelt und in der Arbeit angeführt.

W. Dehio.

Bei der Prüfung von Kodeinphosphat auf Phosphorsäure nach dem DAB VI und dem Schweizer Arzneibuch erhält man mit der vorgeschriebenen Silbernitratlösung meistens keinen Niederschlag, sondern nur eine Trübung, was durch die dabei frei werdende Salpetersäure verursacht wird. T. Rom[2]) schlägt daher eine Abänderung zum Nachweis der Phosphorsäure vor. Man löst dazu wenig Natriumacetat in einigen Kubikzentimetern 0,1 n-Silbernitratlösung; auf diese Weise gelingt

[1]) Dansk Tidsskr. Farmaci 8, 212 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3287 (1934). — [2]) Pharm. Monatsh. **15**, 186 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3287 (1934).

der Nachweis der Phosphorsäure noch in einer Lösung von 0,5 *mg* Kodeinphosphat in 5 *ccm*. Zum Nachweis des billigeren Kodeinphosphates in Kodeinhydrochlorid löst man 0,1 *g* der Probe und einige *dcg* Natriumacetat in 10 *ccm* Wasser, versetzt mit Silbernitrat im Überschuß, schüttelt gut durch und filtriert vom geballten Niederschlag durch Watte ab. Den Niederschlag wäscht man zuerst kodeinfrei, behandelt ihn dann mit einigen Kubikzentimetern Salpetersäure und weist in diesem Filtrat die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdatlösung nach. Hierbei muß ein Niederschlag ausfallen, da eine eintretende Gelbfärbung auch von Kieselsäure verursacht wird. W. Dehio.

Zur Wertbestimmung von Vioformgaze gibt Z. Csipke[1]) eine Methode an; zu gleicher Zeit wird auch über eine Mikromethode zur Bestimmung des Vioforms aus dem Jodgehalt berichtet. Zur Ausführung der Mikromethode wägt man 3—5 *mg* Vioform ein, zerstört die Substanz mit Ätzkali und titriert das Jod nach L. Winkler[2]). Da alle untersuchten Vioformpräparate nur annähernd 37% Jod an Stelle des berechneten Gehaltes von 41,57% aufwiesen, würde demnach 1 *ccm* 0,01 n-Thiosulfatlösung 0,5723 *mg* Vioform entsprechen. Diese Mikromethode läßt sich auch mit einer Fehlergrenze von 3% auf Vioformgaze anwenden. Man kocht $^1/_4$—$^1/_2$ *m* der Gaze mit 200 bezw. 400 *ccm* alkoholischer 0,5 n-Kalilauge 1 Stde. am Rückflußkühler und wiederholt das Aufkochen nochmals mit 100 bezw. 200 *ccm* der Lauge. Dann knetet man das Material mit 50%igem Alkohol durch und füllt die erhaltenen Lösungen mit 50%igem Alkohol auf 500 bezw. 1000 *ccm* auf. Von dieser Stammlösung dampft man 20 *ccm* in einem Nickeltiegel zur Trockne ein, zerstört den Rückstand mit 2—3 *g* gepulvertem Ätzkali in 3—5 min und behandelt mit frisch bereitetem Chlorwasser, wodurch das Alkalijodid zu Jodat oxydiert wird. Das überschüssige Chlor vertreibt man durch Auskochen, setzt Kaliumjodid hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n-Thiosulfatlösung. W. Dehio.

Zur Untersuchung homöopathischer Präparate. Da die homöopathischen Präparate immer mehr in Großbetrieben hergestellt werden, ist es sehr zu begrüßen, daß auch für die Untersuchung dieser Präparate Arbeitsweisen bekanntgegeben werden. So gibt H. Neugebauer[3]) Arbeitsvorschriften zur Untersuchung homöopathischer Streukügelchenpräparate auf capillarluminescenzanalytischem Wege. Bei diesen Präparaten entspricht die Bezeichnung D 3 einem Arzneigehalt von 1:100000, D 4 einem solchen von 1:1000000 usw. Zur Ausführung der Reaktionen sollen größere Streukügelchen vor der Extraktion zerkleinert werden, und es ist zu beachten, daß reine Kügelchen schon allein eine blaue Zone geben können. Die von Neugebauer angegebenen Grenzen beziehen sich auf Reaktionswerte, die in jedem Fall zu erzielen sind, denn

---

[1]) Magyar Gyogyszerésztud. Társaság Értesitöje **10**, 282 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2258 (1934). — [2]) Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium 1931. — [3]) Standes-Ztg. deutsch. Apotheker **49**, 403 (1934).

irgendwie zweifelhaft ausfallende Grenzwerte sind in der Arbeit unberücksichtigt geblieben. Bei Aloe und Kamala zerreibt man 10 *g* der Substanz D 3, extrahiert mit Äther und capillarisiert in schmalen Streifen. Aloe zeigt dabei eine blaue Luminescenz, die auf Zusatz von 10%iger Natronlauge nach dem Trocknen wesentlich verstärkt wird. Kamala dagegen gibt eine hellgelbe, grünlich luminescierende Zone, die auf Zugabe von 10%iger Natronlauge noch feucht in Gelbbraun bis Braungelb umschlägt. Bei Cascara Sagrada löst man 10 *g* Kügelchen D 3 in wenig doppelt destilliertem Wasser und schüttelt mit Äther aus. Man wäscht den Äther mit wenig Wasser und capillarisiert dann. Die Streifen zeigen eine hellgelbe Zone mit schmutziggrüner Luminescenz; mit 10%iger Natronlauge betupft, wird die Farbe rötlich und die Luminescenz grünlich. Bei Salicylsäure und deren Salzen löst man 5 *g* D 3 bezw. D 4 oder 10 *g* D 5 in der angegebenen Weise, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Äther aus. Die Capillarstreifen betupft man mit 1%iger Eisenchloridlösung und erhält dann noch deutlich blauschwarze Färbungen. Pikrinsäure: Hier verreibt man 5 *g* der Kügelchen mit 10 *ccm* absolutem Alkohol und capillarisiert das Gemisch. Dabei erhält man bei D 3 eine hellgelbe Zone, die sich beim Betupfen mit 10%iger Kaliumcyanidlösung hellbraun färbt. D 4 zeigt eine blaßgelbe Zone, die mit Kaliumcyanidlösung nur eine unsichere Färbung zeigt, D 5 (1:10000000) gibt noch eine gerade sichtbare gelbe Färbung. Rubia tinctorum. Hier behandelt man 10 *g* D 3 wie bei den Salicylpräparaten angegeben worden ist. Die Streifen zeigen beim Betupfen mit 10%iger Natronlauge eine schmutzigrote bis rosa Färbung. Berberis vulg. Man löst 10 *g* der Streukügelchen, macht die Lösung mit Ammoniak schwach alkalisch, schüttelt 2mal mit je 20 *ccm* Chloroform aus, schüttelt die Chloroformlösung mit etwas Traganth und filtriert. Die Chloroformlösung, die man nötigenfalls etwas einengt, capillarisiert man dann. Tritt im Capillarbild die grüne Luminescenz nicht stark genug auf, so befeuchtet man mit einigen Tropfen 2 n-Salzsäure. Ebenso verhalten sich Hydrastis canad. und Colombo. Bei Sanguinaria extrahiert man 10 *g* mit Äther, versetzt den ätherischen Auszug mit etwas absolutem Alkohol und capillarisiert. Die Luminescenz ist rosa bis hellrot. Rheum. Extraktion von 10 *g* Kügelchen mit Äther oder Chloroform. Die Capillarstreifen zeigen eine hellgelbe Zone, die rot bis violett luminesciert. Manchmal tritt auch noch eine schmale grünleuchtende Zone auf. Gelsemium. Die Herstellung der Streifen geschieht wie bei Berberis vulgaris; nach Betupfen mit 10%iger Natronlauge und Trocknen der Streifen tritt eine grün luminescierende Zone auf. Coccus cacti (Coccionella). Man extrahiert 10 *g* der Kügelchen mit schwach salzsaurem absoluten Alkohol und capillarisiert. Die getrockneten Streifen zeigen nach Betupfen mit gesättigter Alaunlösung und Wiedertrocknen eine hellviolettrötlich luminescierende Zone. Chinin. sulfuricum und arsenicosum behandelt man, wie bei Berberis vulgaris angegeben wurde. Die Capillarstreifen werden mit gesättigter Alaunlösung oder auch verdünnter Schwefelsäure betupft und wieder getrocknet. Die Capillarbilder sind bis D 6 (1:100000000) im Oberteil

himmelblau. Der Nachweis von Arsenik erfolgt am besten nach der von R. Dietzel und M. Siegert[1]) angegebenen Arbeitsweise. Bei Tart. stibiatus wird der Nachweis durch die Luminescenz von geglühtem und mit der zu untersuchenden Lösung befeuchtetem Calciumcarbonat nach J. Donau[2]) erbracht. Bei Acidum gallicum betupft man eine kleine Probe der Streukügelchen in einem Porzellanschälchen mit etwas Ammoniaklösung. Dabei zeigt D 3 vorübergehend eine Rosafärbung und D 4 ebenso ein schwaches Rosa.

Zum Identitätsnachweis homöopathischer Verreibungen gibt E. Steinhausen[3]) eine Mikromethode an, die auch bei Anwendung kleinster Mengen sichere Resultate bis zur sechsten Potenz gibt, aber auch für andere Zwecke verwendbar ist. Das Verfahren beruht darauf, daß man das Reagens mit einer Glyceringelatine vermengt, davon 1 Tropfen auf einem Objektträger ausstreicht und nach dem Erstarren mit der Probe bestreut. Man kann hierbei den Verlauf der Reaktion bequem unter dem Mikroskop beobachten. Die Methode ist allerdings nur bei Stoffen anwendbar, die in Wasser oder verdünnten Säuren löslich sind. Zur Ausführung hält man in kleinen Tablettenröhren eine sterilisierte Glyceringelatine vorrätig, die man in der Weise herstellt, daß man 10 *g* der besten Gelatine in 20 *g* Wasser quellen läßt und nach Zugabe von 20 *g* Glycerin auf dem Wasserbade löst. Zu der flüssigen oder zum Gebrauch verflüssigten Gelatine fügt man einige Tropfen einer konz. Reagenslösung hinzu und streicht einen großen Tropfen der Mischung mit einem Glasstabe auf einem Objektträger aus. Nach dem Erstarren streut man die Probe auf die Gelatine und walzt sie mit einem Glasstab fest. Liegen wasserlösliche Stoffe vor, so kann man die Präparate direkt betrachten. Sind die Stoffe in verdünnten Säuren löslich, so versetzt man die Probe mit einem mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuerten Glycerin und bedeckt sie mit einem Deckglas.

Natriumsulfidgelatine entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoffbläschen, was leicht störend wirkt. Beim Nachweis von Calciumcarbonat mit Schwefelsäure in salpetersaurem Glycerin bilden sich schöne Krystalle von Calciumsulfat.

Eine Unterscheidung zwischen Chloriden und Bromiden läßt sich nicht gut führen; zu ihrem Nachweis versetzt man die Glyceringelatine mit einer Silbernitratlösung (1:10), taucht nach dem Erstarren den Objektträger einen Augenblick in Kaliumchromatlösung, spült sofort ab und trocknet mit Fließpapier. Die oberflächliche tiefrote Schicht von Silberchromat wird von den geringsten Mengen Chloriden oder Bromiden sofort entfärbt.

Phenolphthaleingelatine versetzt man mit Natronlauge bis zur Rotfärbung und entfärbt durch Zusatz neuer Gelatine. Der Arbeit ist eine Tabelle der in dieser Weise ausgeführten Reaktionen beigegeben.

W. Dehio.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **111**, 151 (1937/38). — [2]) F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, S. 153 (1926). — [3]) Standes-Ztg. deutsch. Apotheker **49**, 791 (1934).

Namen- und Sachverzeichnis

zum 112. Band.

Namenverzeichnis.

(Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abraham, E. U. und Cockton, W. H. Untersuchung von wasserfreiem Wollfett (Adeps lanae anhydr.) 301.

Abrams, A. Messung der Flüssigkeitsdurchlässigkeit von Papier 367.

Ahier, G. Christiansen-Filter 418.

Alberti, E. Bestimmung von Phosphorsäureanhydrid in Mineralphosphaten 457.

Alexejewa, A. W. Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Carbonatböden 458.

Alexi, K. siehe Eisenlohr, F.

Alferowa, J. A. siehe Popow, K. M.

Alten, F. und Hille, E. Mikrobestimmung von Chlor in organischen Substanzen 75.

Alten, F., Wandrowsky, B. und Knippenberg, E. Nephelometrische Mikrobestimmung von Kupfer in bleifreien Substanzen 358.

Ampt, G. siehe Norris, Joan H.

Anderson, C. siehe Greenberg, D. M.

Anderson, E. B., Herschdörfer, Z. und Neave, F. K. Über die Phosphatase der Milch 54.

D'Ans, J. und Jäger, A. Reifebestimmung von Viscoselösungen 289.

Armstrong, E. L. und Kuder, M. L. Grenzen der colorimetrischen Analyse 107.

Armstrong, W. D. Bestimmung von Fluor im menschlichen Zahnschmelz und Dentin 158.

Arnd, Th. und Segeberg, H. Bestimmung von Nitratstickstoff mit Kupfer-Zink-Staub 276. — Bestimmung von Nitratstickstoff mittels einer Kupfer-Magnesium-Legierung 276.

Arnoux, M. Bestimmung von Magnesium in organischen Stoffen 144.

Arutjunjan, L. A. Milchfettbestimmung 55.

Arutjunjan, L. A. und Besmenowa, M. Ch. Nachweis von Teerfarbstoffen in Nährmitteln 447.

Arutjunjan, L. A. und Tariwerdjan, A. Bestimmung von Blei in Verzinnungen und Lötmetall 359.

Asbury, R. S. Hilfsgerät zur Bestimmung der Extraktionsgeschwindigkeit in Soxhletapparaten 419.

Ashton, F. L. Zur Bestimmung von Phosphor in Gras 456.

Astin, S. und Riley, H. L. Bestimmung von Kupfer mit Salicylaldoxim 179.

Aston, F. W. Atomgewicht von Wasserstoff und Helium 343.

Atanasiu, J. A. Die potentiometrische Bestimmung des Cers als Oxalat 15. — Die potentiometrische Bestimmung von Lanthan und Thorium als Oxalat 19. — Die potentiometrische Natriumoxalatbestimmung mit Silbernitrat 22.

Atanasiu, J. A. und Velculescu, A. J. Einfluß von Alkalisalzen bei der potentiometrischen Titration 25.

Ato, S. Trennung des Galliums von Beryllium, Titan, Zirkon und Thorium 274.

Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie. Änderungen in der Atomgewichtstabelle 342.

Atom-Kommission der Internationalen Union für Chemie. Bericht über die Ergebnisse der Isotopenforschung 342.

Augusti, S. Systematischer Gang für den Mikronachweis von gelben Mineralfarben 296. — Gang zum Mikronachweis roter, brauner und schwarzer Mineralfarben 297.

Badger, R. M., Bonner, L. G. und Cross, P. C. Absorptionsrohr für die Untersuchung von Gasen im photographischen Ultrarot 108.
Bähr, G. Die Ammoniumphosphatprobe, ein nützliches Hilfsmittel in der qualitativen Analyse 169.
Baer, P. siehe Bergami, G.
Baetslé, R. Nachweis neutralisierter Milch 57.
Baggesgaard-Rasmussen, H. und Wøhlk, A. Bestimmung von Barbituraten 406.
Bailey, A. J. Mikrobestimmung von Lignin 78.
Bainbridge, K. T. und Jordan, E. B. Atomgewicht von Wasserstoff und Helium 343.
Baker, E. siehe Brewer, F. M.
Baker, W. B. Bestimmung der starken und der milden Resorcinpaste des National Formulary 303.
Ball, E. G. siehe Wilson, D. W.
Ball, T. R. siehe Cooper, S. S.
Banerjee, P. Ch. Bestimmung von Chlorat, Nitrat und Persulfat 205.
Bangham, D. K. siehe Tourky, A. R.
Barkan, G. Maßanalytische Eisenbestimmung 141.
Barlot, J. Untersuchung von Brandschiefern 452.
Barr, F. T. und Berger, R. F. Absaugepyrometer für die Temperaturmessung von Gasen 198.
Bartell, F. E. Gerät für die Elektrodialyse 421.
Bartschat, F. Mikroskopische Untersuchung von Futtermehlen mittels der Sieb- und Chloroformprobe 369.
Bauer, J. C. Prüfung von Phenolwasser nach dem National Formulary 303.
Baum siehe Winkel, A.
Bausch, H. Vierkant-Reagensgläser für Komparatoren 107.
Baxter, G. P., Faull, J. H. und Tuemmler, F. D. Atomgewicht von Blei 345.
Baxter, G. P. und Hale, A. H. Atomgewicht des Kohlenstoffs 343.
Baxter, G. P. und Tuemmler, F. D. Atomgewicht von Europium 345.
Bayer, E. Titrierbürette 202.
Bayer, K. J. Trennung des Indiums von Eisen 45.
Beach, D. C. Bestimmung von Rotenon 234.
Beamish, Fr. E. Mikrobestimmung von Halogen in Pflanzenmaterial 75.
Beck, G. Nachweis von Gallium 440.
Beeck, O. Mikromanometer 346.
Beerwald, A. siehe Seith, W.
Beet, A. E. und Furzey, D. G. Stickstoffbestimmung in Nährmitteln, Futterstoffen, Leder usw. 371.
Behrens, B. und Behrens, H. O. Bestimmung kleiner Bleimengen 69.
Behrens, H. O. siehe Behrens, B.
Bell, J. und Hall, W. K. Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Luft 2.
Bennett, H. B. siehe Shohl, A. T.
Berg, Richard und Fahrenkamp, E. S. Die analytische Auswertung von Thionalidkomplexen der Metalle Blei, Wismut und Antimon 161. — Mikrobestimmung von Thallium mit Thionalid 161.
Berg, Richard, Fahrenkamp, E. S. und Roebling, W. Mikroanalytische Verwendung des Thionalids 161.
Berg, Richard und Roebling, W. Nachweis, Bestimmung und Trennung von Metallen mit Hilfe von Thionalid 161, 165.
Bergami, G., Boeri, E. und Baer, P. Colorimetrische Untersuchungen in der Zeitspanne der Farbentwicklung 104.
Berger, R. F. siehe Barr, F. T.
Bermann, R. J. siehe Weißmann, G. A.
Bermann, V. Anwendung der Stickstoffbestimmung nach der Mikro-Kjeldahl-Methode in der Gärungsindustrie 284.
Berndt, K. Bestimmung des Säure- bzw. Alkaligrades von Papier 364.
Besmenowa, M. Ch. siehe Arutjunjan, L. A.
Bevan, E. J. siehe Cross, C. F.
Bhagwat, W. V. Ultraviolette Lichtfilter 105.
Biltz, H. und Biltz, W. Ausführung quantitativer Analysen, 2. Auflage, 274 [L].
Biltz, H., Klemm, W. und Fischer, Werner. Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. 21. Auflage, 30 [L].
Biltz, W. siehe Biltz, H.
Biscoe, J., Pickels, E. G. und Wyckoff, R. W. G. Leichtmetallrotoren für die Molekularzentrifuge 418.

Blank, E. W. Soxhlet-Extraktionsgerät 419.
Bloom, A. und Mc Nabb, W. M. Volumetrische Silberbestimmung 444.
Bodnár, J. und Nagy, vitéz L. Mikrotitrimetrische Bestimmung von Nicotin in Tabaken von verschiedenem Nicotingehalt 213.
Böcker, E. siehe Borsche, W.
Bölsing siehe Verley, A.
Boeri, E. siehe Bergami, G.
Bomskov, C. Bestimmung von Magnesium in Blut 141.
Bonner, L. G. siehe Badger, R. M.
Borsche, W. und Böcker, E. Purpuratreaktion der 2,4-Dinitrophenole 92.
Borsche, W. und Locatelli, U. Über Kresylpurpurate 92.
Bougault, J. und Guillon, J. Nachweis von Barbitursäure 408.
Boulanger, P. siehe Polonovski, M.
Brandt, L. Maßanalytische Eisenbestimmung 26.
Brard, D. siehe Fabre, R.
Braunsdorf, K. Phosphatidgehalt von Kakaopulver und Kakaofett 361.
Brecher, Cornelia siehe Vieböck, F.
Brenner, A. Bestimmung von Kupfer in Reinaluminium 357.
Breugnot siehe Delaby, R.
Brewer, F. M. und Baker, E. Bogenspektroskopische Bestimmung von Indium und dessen Vorkommen zusammen mit Zinn und Silber 41. — Extraktion von Indium aus Cylindrit, Chalcopyrit und metallischem Zinn 43.
Bridges, R. W. siehe Churchill, H. V.
Broda, B. Verwendbarkeit von Chinalizarin, Titangelb und Azoblau zum Mikronachweis von Magnesium in Pflanzengeweben 76.
Brönsted, J. N. und Nielsen, R. F. Anwendung von Gleichstrom bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit 193.
Brose, H. L. und Jones, E. B. Colorimetrische Bestimmung kleiner Phosphatmengen 446.
Bruening, Ch. F. siehe Jenkins, G. L.
Brujewitsch, S. W. und Pletnikowa, J. I. Bestimmung von Phosphaten in trüben und gefärbten natürlichen Wässern 84, 281.
Brunck, O. Elektroanalytische Trennung des Silbers von Kupfer 259.
Bryant, W. M. D. siehe Smith, D. M.
Budenbender, E. siehe Strohecker, R.
Burger, G. siehe Mayr, C.
Bye, M., Schoetzow, R. E., Harrisson, J. W. E. und Seif, L. D. Gehaltsbestimmung von Ipecacuanha-fluidextrakt 381.

Cahen, Mlle. A. Mikrobestimmung von Kalium in biologischen Substanzen 148.
Camus, A. siehe Chollet, A.
Carrière, E. und Guiter, H. Vergleich der Fällung und Bestimmung des Vanadins als Barium-, Silber- oder Bleivanadat 205.
Carson, F. T. Prüfung der Schreibqualität von Papier 367.
Carson, F. T. und Worthington, F. V. Messung der Wasserabsorption von Papier 368.
Carter, R. H. siehe Fisher, E. A.
Castro, R. und Portevin, A. Gasbestimmung in Stählen und Eisenlegierungen durch Vakuumschmelzung 204.
Cawood, W. siehe Whytlaw-Gray, R.; Patterson, H. S.
Cawood, W. und Patterson, H. S. Atomgewicht von Kohlenstoff, Stickstoff und Fluor 344.
Chamers, B. siehe Hoare, W. E.
Chao, T.-P. Systematischer Trennungsgang der Anionen 111.
Chapman, A. W. Mittel zum Anzeigen von Temperaturänderungen 197.
Chapman, P. J. siehe Pearce, G. W.
Charin, S. J. siehe Dumanski, A. W.
Cheftel, H. und Pigeaud, Mlle. M.-L. Mikro-Bleibestimmung in fettreichen biologischen Produkten 284.
Chéneveau, C. Magnetische Waage von P. Curie 141. — Siehe auch Curie, P.; Courty, C.
Cheng, F. W. und Wang, H. Mikrobestimmung von Jod in Kochsalz 283.
Chéramy, P. und Lobo, R. Bestimmung von Barbituraten in Organen 407.

Cherbuliez, E. und Herzenstein, Anna. Nachweis und Bestimmung von kolloidem Schwefel und von Polysulfidschwefel 282.

Chierer, F. Untersuchung der Widerstandsfähigkeit von Schmierölen bei der Verkokung 225.

Chollet, A. und Camus, A. Unterscheidung von Ziegenmilch und Kuhmilch 57.

Christensen, B. E. und King, Anne E. Anorganische Flüssigkeitsgemische als Füllmittel von Thermometern 196.

Christensen, E. V. Titrimetrische Bestimmung von Barbituraten 406.

Churchill, H. V., Bridges, R. W. und Lee, M. F. Bestimmung von Silicium in Aluminium und Aluminiumlegierungen 115.

Cimerman, Ch. siehe Wenger, P.

Clara, M. Farbreaktion der Carbolsäure mit Echtrotsalz B 79.

Clark, G. L. siehe Mrgudich, J. N.

Clarke, B. L., Wooten, L. A. und Luke, C. Bestimmung von Wismut und Kupfer in antimon- und zinnhaltigen Bleilegierungen mittels der „inneren Elektrolyse" 268.

Clauder, O. siehe Schulek, E.

de Clerck, A. siehe Dumont, P.

Cobb, R. M. und Lowe, D. V. Prüfung der Wasserfestigkeit von Papier 365.

Cocking, T. T. p_H-Bestimmung in natürlichen Wässern und in Lösungen 282.

Cockton, W. H. siehe Abraham, E. U.

Codwise, P. W. Wasserfestigkeit von Papier 365. — Bestimmung der Eigenschaften von Papier nahe der Oberfläche eines Blattes 365.

Cohen, E. und van Lieshout, A. K. W. A. Elektrisches Druckdilatometer 346.

Constantinescu, Gr. Unterscheidungsreaktionen für Argyrol, Kollargol, Elektrargol und Protargol 383.

Conway, E. J. Mikrobestimmung von Ammoniak in Blut 152. — Horizontale Mikrobürette 153. — Mikrobestimmung der Chloride in biologischen Substanzen 154.

Cooper, S. R. Nachweis von Eisen^{III}-Ionen mit 2,4-Dioxyacetophenon 112.

Cooper, S. S. und Ball, T. R. Magneto-optische Analysenmethode 109.

Copeland, L. E. siehe Magraw, D. A.

de Coquet, C. Titration der Calciumglycerophosphate und ihrer Zuckerverreibungen 133. — Bestimmung von Glycerin in Weinen 133.

Courty, C. Magnetische Mikrobestimmung von Eisen im Blut 141.

Courty, C. und Chéneveau, C. Magnetische Waage 141.

Covelli, E. Nachweis von dreiwertigem neben fünfwertigem Arsen 425.

Crabtree, Delcena E. siehe Willard, Mary L.

Cross, C. F. und Bevan, E. J. Über die Cellulose-Xanthogensäure 292.

Cross, P. C. siehe Badger, R. M.

Csipke, Z. Schnellmethode zur maßanalytischen Bestimmung und Trennung von Aluminium und Kupfer 379. — Wertbestimmung von Vioformgaze 462.

Cunningham, B. B. siehe Saywell, L. G.

Curie, P. und Chéneveau, C. Magnetische Waage 141.

Curtis, A. L. Mikrobürette mit auswechselbarer Spitze 202.

Czensny, R. Praxis hydrographischer Untersuchungen 83.

Damany, M. Nachweis von in Schmierölen emulgiertem Wasser 63.

Danulat, F. Druckvergasung fester Brennstoffe mit Sauerstoff 364 [L].

Davis, W. A., Maltby, J. G. und Salt, F. E. Stickstoffbestimmung in Hefe und anderen Brauereirohstoffen 284.

Debenedetti, E. Unterscheidung des Pergamentpapiers von seinen Imitationen 365.

Debenedetti, E. und Pancirolli, F. Bestimmung von Cellulose in rohem Fasermaterial 287.

Deckert, W. Über die nephelometrische Morphinbestimmung mit Vanadinmolybdänsäure 241. — Bestimmung kleiner Morphinmengen im Harn 241, 257.

Deischer, C. K. und Mc Nabb, W. M. Bestimmung des Calcium- und Phosphatgehaltes von Knochen 460.

Delaby, R., Sabetay, S. und Breugnot. Bestimmung freier Alkohole mittels der Acetylierungsmethode 302.
Demeter, K. J. und Löweneck, M. Vereinheitlichung des Plattenverfahrens bei der Milchzucker-Keimzahlbestimmung 55.
Denigès, G. Molybdänblau und Phosphormolybdänblau 84.
Déribéré, M. Messung der Wasserdichtigkeit und Undurchdringlichkeit von Papieren 366. — Fluorescenz gefärbter Papiere 367.
Deutschman, E. N. Bestimmung kleiner Mengen Nickel und Kobalt in Eisenerzen 430.
Deux, Y. Schnelle und genaue Alkoholbestimmung in Bier 362.
Diehl, R. siehe Thiel, A.
Dijkstra, K. Bestimmung der quantitativen Extinktionskurven in verschiedenen pharmazeutischen Stoffen 302.
Dingler, H. Die Methode der Physik 186 [L].
Dirks, B. Bestimmung des verdaulichen Eiweißes und des Futterwertes von Futtermitteln 374.
Dittler, E. und Reißner, R. Mikroanalyse von schwarzen Diamanten 440.
Donau, J. Mikrobestimmung von Silber 60.
Dox, A. W. siehe Lyons, E.
Dreyspring, C. siehe Krügel, C.
Dreyspring, C. und Heinz, W. Bestimmung von Phosphorsäure 459.
Dubnoff, J. und Kirk, P. L. Bestimmung von Ferrieisenspuren im Blutserum 138.
Dubský, J. V., Oravec, E. und Langer, A. Anwendung von Sulfinsäuren zur Eisenbestimmung 114.
Duemmling, F. C. siehe Uhlig, H. H.
Dürichen, W. siehe Müller, Friedr.
Dumanskaja, A. P. siehe Dumanski, A. W.
Dumanski, A. W., Charin, S. J. und Malzew, P. M. Bestimmung der Kolloide im Bier 362.
Dumanski, A. W. und Dumanskaja, A. P. Bestimmung von Kolloidstoffen in Wasser 420.
Dumont, P. und de Clerck, A. Nachweis von Barbitursäure 408.
Dundur, J. J. siehe Tscharowa, A.

Eckert, E. siehe Fischbeck, K.
Edwards, F. W. und Nanji, H. R. Phosphataseprobe zum Nachweis der ungenügenden Erhitzung der Milch 55.
Edwards, J. G. und Langley, W. D. Mikrobestimmung von Ferrocyanid in Muskel und Harn 159.
Edwards, M. W. siehe Perkins, G. W.
Edwards, S. J. siehe Nichols, A. A.
Ehrismann, O. und Joachimoglu, G. Nachweis von Barbitursäure 408.
Eichler, H. Fluorescenzthermoskop 197.
Eilers, H. D. Anwendung von Titangelb in der Pflanzen-Mikrochemie 76.
Eisenlohr, F. und Alexi, K. Quantitative Emissionsspektralanalyse 37.
Elek, A. und Harte, R. A. Mikrobestimmung der Acetylgruppen 119.
Elliott, F. J. Über das Mahlen von Futtermitteln in einer Kraftmühle 372.
Ellis, E. H., Rapkin, D. und Rudolf, N. Kohlensäuremesser zur Bestimmung des Kohlendioxyds bzw. Calciumcarbonats in Stuckgips 206.
Elteste, G. Zur Bestimmung von Schwefel in Braunkohlenschwefelkies 174.
Elvehjem, C. A., Hart, E. B. und Sherman, W. C. Bestimmung des „verwertbaren Eisens" verschiedenen Ursprungs in biologischem Material 137.
Elvehjem, C. A. siehe Sherman, W. C.; Kohler, G. O.
Ender, W. und Uebel, O. Zur Ligninbestimmung nach der Schwefelsäuremethode 207.
Enders, C. Trübungsmessung in Würze und Bier 363.
Evans, B. S. Bestimmung von Kobalt in Stahl 427.

Fabre, R. und Brard, D. Bestimmung des Alkohols in Narkosechloroform 378.
Fahrenkamp, E. S. siehe Berg, Richard.

Fahrentholz, S. Auswertung ultraroter Absorptions- oder Reflexionsspektrogramme 108.
Mc Farlane, W. D. Bestimmung des anorganisch gebundenen Eisens in biologischem Material 137.
Faull, J. H. siehe Baxter, G. P.
Feigl, F. und Singer, A. Nachweis von Blei in pharmazeutischen Präparaten 67.
Fenske, M. R. siehe Quiggle, D.
Ferrey, G. J. W. Phosphorbestimmung in Phosphat-, Hypophosphit- und Glycerophosphatsirupen 131.
Ferstater, P. O. siehe Jolsson, L. M.
Fialkow, J. A. und Schargorodski, S. D. Argentometrische Bestimmung von Formaldehyd 50.
Fife, J. G. und Torrance, S. Bestimmung kleiner Kupfermengen in Eisen 357.
Fischbeck, K. und Eckert, E. Über die laufende Bestimmung kleiner Wassermengen 305.
Fischer, Hellmut. Dithizon als Reagens in der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse 285.
Fischer, Walter. Analyse von Pflanzenschutzmitteln I. Dinitrokresol 91.
Fischer, Werner siehe Biltz, H.
Fisher, E. A. und Carter, R. H. Faserbestimmung in Futtermitteln 374.
Fletcher, L. siehe Ford, J. S.
Fleury, P. und Marque, J. Bestimmung von Eisen in Blut 141.
Flowerdew, F. J. Bestimmung der Kupfergrenzen in der britischen Pharmacopöe 380.
Fokina, E. A. siehe Neumann, R. S.
Follett, D. H. Photoelektrisches Gerät zur Spektrophotometrie im Ultraviolett 108.
Ford, J. S., Tait, A., Fletcher, L., Speirs, J. und Mitchell, W. J. Stickstoffbestimmung in Hefe 284.
Franck, R. Chromatographische Adsorptionsanalyse in der Pharmazie 299. — Siehe auch Valentin, H.
Frehden, O. und Huang, C. H. Unterscheidung von Morphin und Heroin 250, 257.
Fresenius, R. Zur Schwefelbestimmung in Schwefelkies 174.
Frey, Ortrud. Verbesserungsvorschläge zu den Untersuchungsmethoden der österreichischen Pharmacopöe 380. — Nachweis von Skopolamin und Atropin 381.
Freye, H. A. Titriergefäß für gefärbte und getrübte Lösungen 201.
Friedrich, A. Absorptionsapparat für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung 440.
Friedrich, A. und Rapoport, S. Mikro-Acetylbestimmung 119.
Fuchs, K. Mikrobestimmung von Gold 423. — Siehe auch Vieböck, F.
Furman, N. H. und State, H. M. Bestimmung von Quecksilber mit Pyridin 437. — Halbmikrobestimmung von Phosphaten 444.
Furzey, D. G. siehe Beet, A. E.
Fuson, R. C. siehe Kohler, E. P.

Gadeau, R. Colorimetrische Bestimmung von Eisen, Silicium und Kupfer in Reinaluminium 118.
Gallego y Gómez, F. Mikrobestimmung von Blei in Geweben 135.
Ganz, E. Photometrierung eines schmalen Lichtbüschels mittels einer Photozelle 107.
Gerassimow, S. G. und Tschudow, S. A. Differentialmanometer für hohe Drucke 345.
Gerhardt, K. siehe Niemczycki, S.
Gerlach, W. und Rollwagen, W. Qualitative Spektralanalyse der Nichtmetalle 32. — Quantitative Emissionsspektralanalyse 37.
Gerngroß, O. siehe Meunier, L.
Gill, A. H. siehe Gill, P. H.
Gill, P. H. und Gill, A. H. Ölprüfer nach W. Mc Mackey 225.
Giral, F. Mikrobestimmung von Molekulargewichten in Exalton (Cyclopentadecanon) 195.
Glassmann, B. Alkalimetrische Bestimmung von Phosphorsäure 459.
Godnew, T. N. und Kalischewicz, S. W. Photoelektrische Bestimmung von Chlorophyll 127.
Görbing, J. Phosphorsäurebefunde aus der Praxis 459.
Goethals, G. Druckregelung bei Vakuumdestillation 348.
Golse, J. Schneller Nachweis von Quecksilber in Mercuricyanid 300.
Goodhue, L. D. Bestimmung von Rotenon und Deguelin 234.

Gopalarao, G. siehe Murty, G. V. L. N.
Gotta, A. Über die Bestimmung des Schwefels in Stählen und Eisenlegierungen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom 7.
Gottlieb, E. Bestimmung von Ammoniak in Blut 152.
Graff, J. H. Prüfung der Schreibqualität von Papier 367.
Graham, W. R. siehe Kay, H. D.
Grallert, W. Leitfähigkeitsbestimmung in stark verdünnten Elektrolytlösungen 191.
Grantham, H. H. und Ure, W. Prüfung von Zeitungspapier auf Druckqualität 367.
Green, E. L. Empfindliches Absperrventil 348.
Greenberg, D. M., Anderson, C. und Tufts, Elma W. Bestimmung von Magnesium in Gewebe und Harn 143.
Greenberg, D. M. und Mackey, Myrtle A. Bestimmung von Magnesium in Blut mit 8-Oxychinolin 141.
Griebel, C. Schnelle Unterscheidung von gewöhnlichem und coffeinfreiem Kaffee 447.
Griffin, C. W. und v. Saaf, Margaretha. Theoretische Grundlagen über den Verlauf der Extraktion von Flüssigkeiten mit einem darin unlöslichen Lösungsmittel 418.
Grundmann, W. Zur Frage der Zweckmäßigkeit ungefärbter oder gefärbter Thermometerflüssigkeiten 195.
Guichard, F. und Kinh, N. K. Chlorbestimmung in Milch 55.
Guillaumin, Ch. O. Veraschung biologischer Substanzen 147.
Guillon, J. siehe Bougault, J.
Guiter, H. siehe Carrière, E.
Gustavson, R. G. siehe Hays, E. E.
Gutman, S. M. siehe Rubaschkin, S. J.

Haase, Th. siehe Klumb, H.
Hackl, O. Beiträge zur Manganbestimmung in Silicatgesteinen. Das Manganproblem in der Silicatgesteinsanalyse. IV. Ergänzungen, enthaltend eine neue Methode der Manganoxydation 174.
Hager, G. Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Blutmehl und fettreichen Fischmehlen 374. — Bestimmung des Hülsengehaltes von Erdnußkuchenmehlen 376.
Haider, C. Kontrollmethode für den Kochprozeß der Sulfitzellstoff-Erzeugung 288.
Haissinsky, M. Löslichkeit schwer löslicher Elektrolyte 420.
Hale, A. H. siehe Baxter, G. P.
Hale, C. H. und Muehlberg, W. F. Bestimmung von Schwefel in Stahl 7.
Hall, W. K. siehe Bell, J.
Halla, F. und Novotny, H. Echtheitsnachweis schwarzer Diamanten 440.
Hanawalt, J. D. und Rinn, H. W. System der Klassifizierung der Röntgenstrahlen-Beugungsaufnahmen zur Identifizierung krystalliner Stoffe 109.
Handke, K. Bestimmung des Rohkresolgehaltes von Liquor Cresoli saponatus 381. — Beiträge zur Arzneimitteluntersuchung 382.
Hanning, Flora. Über die jährlichen Schwankungen des Gehalts an Vitamin C in verschiedenen Gemüsearten 451.
Happold, F. Ch. und Hoyle, L. Bestimmung von Indol in Bakterienkulturen 53.
Hardin, L. J. siehe Mc Intire, W. H.
Harrisson, J. W. E. siehe Bye, M.
Hart, E. B. siehe Elvehjem, C. A.; Kohler, G. O.; Sherman, W. C.
Hart, F. W. siehe Hays, E. E.
Hart, R. G. siehe Sharp, P. F.
Hart, Th. H. Bestimmung der Viscosität von Stärke 125.
Harte, R. A. siehe Elek, A.
Haugaard, G. Glaselektroden 191.
Hawley, J. W. und Wilson, W. Bestimmung von Blei in Wasser 282.
Hays, E. E., Hart, F. W. und Gustavson, R. G. Mikro-Siedepunktbestimmung organischer Flüssigkeiten bei Drucken zwischen 10 und 900 *mm* Quecksilber 110.
Hedvall, J. A. Reaktionsfähigkeit fester Stoffe 31 [L].
Heermann, P. Bestimmung von Oxycellulose 287.
Heiduschka, A. Über die Bestimmung des Nicotins in Tabakrauch 223.

Heinz, W. siehe Dreyspring, C.; Krügel, C.

Hernler, Fr. und Pfeningberger, R. Elektrolytische Abscheidung kleiner Mengen einzelner Elemente 421.

Herschdörfer, Z. siehe Anderson, E. B.

Herzenstein, Anna siehe Cherbuliez, E.

Herzog, R. O. Verhalten regenerierter Cellulose gegen Wasser 295.

Hesse, G. Chromatographische Analyse 109.

Heublum, R. Alkalimetrische Bestimmung von Phosphorsäure 459.

Heyes, J. Flammenspektroskopie 352. — Spektrographische Bestimmung von Kupfer 353. — Siehe auch Jansen, W. H.; Thanheiser, G.

Hille, E. siehe Alten, F.

Hiller, Alma siehe van Slyke, D. D.

Hirano, Sh. Titration kleiner Bleimengen 359. — Titration kleiner Quecksilbermengen 438.

Hladik, J. Bestimmung der Rohfaser in ölhaltigen Samen und deren Preßrückständen 447.

Hoare, W. E. und Chamers, B. Optische Untersuchung der Oberfläche von Weißblech 453.

Hoch, J. H. Tüpfelreaktion auf Tannine 302.

Hölder, F. siehe Noll, A.

Hönigschmid, O. und Menn, W. Atomgewicht des Wolframs 344.

Hönigschmid, O. und Wittmann, G. Atomgewicht des Molybdäns 343.

Hönigschmid, O. und Wittner, F. Atomgewicht des Erbiums 343.

Hoffman, J. I. und Lundell, G. E. F. Atomgewicht von Aluminium 344.

Holmberg, B. Thioglykolsäure als Ligninreagens 208.

Holter, H. siehe Linderstrøm-Lang, K.

Holter, H. und Linderstrøm-Lang, K. Beiträge zur enzymatischen Histochemie 72.

Holwerda, B. J. Vorkommen der Phosphorlipoide in Milch und Milchprodukten 56.

Holzman, E. und Suknarowski, S Analyse von Säureschlamm von der Mineralölbehandlung 226. — Analyse der Abfallsäuren bei der Mineralölraffination 227.

Horkheimer, Ph. Wertbestimmung von Nitroglycerinlösungen 380.

Horn, D. W. Zum Nachweis von aktivem Chlor mit o-Tolidin 282.

Horovitz, K. Ionen-Austausch am Dielektrikum; Elektrodenfunktion der Gläser 191.

Horovitz, K. und Zimmermann, J. Über Ionen-Austausch an Gläsern 59.

Hottenroth, V. Bestimmung des Reifegrades der Viscose 292.

Houghton, G. U. und Pelly, R. G. Colorimetrische Bestimmung von Phenolspuren in Wasser 283.

Houston, D. F. und Saylor, Ch. P. Zentrifugal-Filtrationsrohr 417.

Hoyle, L. siehe Happold, F. Ch.

Huang, C. H. siehe Frehden, O.

Hurlay, F. H. siehe Scott, A. F.

Hyden, W. L. Herstellung und Eigenschaften von Cellulosefilmen 295.

Icard, Jeanne L. Bestimmung von Butterfett in Milch 55.

Iljin, N. W. und Tschapygin, W. F. Schnellbestimmung der assimilierbaren Phosphorsäure in frisch hergestellten Superphosphaten 457.

Immig, H. siehe Jander, G.

Immig, H. und Jander, G. Konduktometrische Bestimmung kleiner Mengen von Blei, Cadmium, Kupfer, Silber und Wismut 271.

Mac Innes, D. A. und Longsworth, L. G. Glaselektrode 188.

Mc Intire, W. H. und Hardin, L. J. Bestimmung des citratunlöslichen Phosphorsäureanhydrids 458.

Ishimaru, S. Bestimmung von Aluminium neben relativ viel Eisen 114. — Indirekte volumetrische Bestimmung von Nickel 431.

Istace, Fr. Analyse von Lithopone 64.

van Itallie, L. und Steenhauer, A. J. Nachweis von Barbitursäure 408.

Iwanowa, A. I. siehe Tananajew, N. A.

Iyer, C. R. H. und Rajagopalan, R. Stickstoffbestimmung nach „rauchlosem" Aufschluß 276.

Iyer, C. R. H., Rajagopalan, R. und Subrahmanyan, V. „Rauchloser" Aufschluß von stickstoffhaltigen Substanzen 276.

Jäger, A. siehe D'Ans, J.
Jakowlew, P. J. siehe Jelissejew, A. A.
Jander, G. siehe Immig, H.
Jander, G. und Immig, H. Konduktometrische Bestimmung kleinster Mengen Chlor-Ionen 273. — Bestimmung kleiner Silbermengen neben viel Blei 273.
Jansen, W. H. und Heyes, J. Spektralanalytische Bestimmung von Alkalimetallen 352.
Jansen, W. H., Heyes, J. und Richter, C. Flammenspektroskopische Bestimmung der Alkalien 352. — Spektralanalytische Mikrobestimmung von Natrium im Blutserum 352.
Javillier, M. Darstellung organischer Salze der Silicowolframsäure 158.
Jelissejew, A. A., Jakowlew, P. J. und Ssuchow, D. G. Bestimmung von Mangan in Manganstählen und Ferromangan 114.
Jenkins, G. L. und Bruening, Ch. F. Gehaltsbestimmung offizineller Hypophosphite und Sirupe 132.
Jespersen, J. C. und Larsen, K. Th. Identifizierung der therapeutisch wichtigen Barbitursäuren 461.
Jesrijelew, I. M. und Mogilewskaja, R. A. Gewichtsanalytische und volumetrische Campherbestimmung 53.
Jewlanowa, A. W. Colorimetrische Bestimmung geringer Bleimengen 359.
Jirak, L. W. Stärkebestimmung in Kartoffeln 450.
Joachimoglu, G. siehe Ehrismann, O.
Jolsson, L. M. und Ferstater, P. O. Bestimmung von Kupfer in Kupfersteinen 119.
Jolsson, L. M. und Woronowa, A. I. Sonderlösungsmittel für Kupferoxyd in sulfidischen Kupfererzen 119.
Jones, E. B. siehe Brose, H. L.
Jones, H. A. und Smith, C. M. Chemische Bestimmung der Giftigkeit von Derris und Cube 234.
Jonsson, B. Bestimmung von Diäthylbarbitursäure 405.
Jordan, E. B. siehe Bainbridge, K. T.
Just, F. Pektinnachweis in Vorderwürze, Gerste und Malz 362.
Juza, R. Verwendung kolloider Lösungen in der Colorimetrie 105.

Kahane, E. Bestimmung des Phosphors in Phosphoröl 129.
Kaiser, H. Quantitative Spektralanalyse 38.
Kalinowski, K. Titrimetrische Bestimmung von Barbituraten 406.
Kalischewicz, S. W. siehe Godnew, T. N.
Kalle, K. Colorimetrische Phosphatbestimmung in natürlichen Wässern 83.
Karetnikow, G. A. siehe Kresstownikow, A. N.
Kargin, V. A. siehe Neumann, R. S.; Rabinowitsch, A. J.
Kay, H. D. und Graham, W. R. Phosphataseprobe zum Nachweis der ungenügenden Erhitzung der Milch 54.
Keith, R. W. Gascolorimeter 198.
Kessler, D. W. Prüfverfahren für plastische Kittmaterialien 453.
Keyser, L. S. Alkalibürette 202.
King, Anne E. siehe Christensen, B. E.
King, E. J. und Watson, J. L. Darstellung von Salzen der Silicomolybdänsäure mit organischen Basen 158.
Kinh, N. K. siehe Guichard, F.
Kinney, G. F. siehe Müller, R. H.
Kirk, P. L. siehe Dubnoff, J.
Kirner, W. R. siehe Silbert, F. C.
Kisser, J. Untersuchung von Pflanzenaschen 79.
Klein, E. siehe Moldenhauer, W.
Kleinstück, M. Zuckerbestimmung in Sulfitablauge 456.
Klemenc, A. Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen 31 [L].
Klemm, W. siehe Biltz, H.
Klinc, L. Mikrobestimmung der Buttersäure 122. — Nachweis und Bestimmung der Buttersäure in Silofutter 374.
Klingstedt, F. W. Die Bestimmung des Schwefelgehaltes in organischen Stoffen 101.
Klisiecki, A. siehe Parnas, I. K.

Kluge, H. Nachweis und Bestimmung von Glycerin in Marzipan und Persipan 450.
Klumb, H. und Haase, Th. Bimetall-Hochvakuummanometer 345.
Knippenberg, E. siehe Alten, F.
Kobel, Maria siehe Neuberg, K.
Kočnar, M. siehe Křepelka, J. H.
König, H. A. Prüfverfahren für kolloide Graphitschmiermittel 453.
Koenig, W. Fettbestimmung in Sahne 57.
Köszegi, D. Untersuchung der allmählichen Verringerung des freien Phosphorgehaltes phosphorhaltiger Pillen 128.
Koetschau, R. Absolute Farbwerte von Mineralölen und ihre Bestimmung im Pulfrich-Photometer 228.
Kogan, A. M. siehe Krause, W. P.
Kohlemann, Eva siehe Scheunert, A.
Kohler, E. P., Stone, J. F. und Fuson, R. C. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs organischer Verbindungen 47.
Kohler, G. O., Elvehjem, C. A. und Hart, E. B. Bestimmung des „verfügbaren Eisens" in pflanzlichen Nahrungsmitteln 138.
Kolthoff, I. M. Adsorption in der analytischen Chemie 59. — Nachweis von Magnesium mit Titangelb 76.
Kondo, Y. Mikroreaktionen auf Phenole, die im Pflanzenstoffwechsel auftreten 79.
Konn, V. Bestimmung von Borax in Glanzstärken und Wertbestimmung von technischen Boraxen 126.
Koppányi, Th., Murphy, W. S. und Krop, St. Colorimetrische Bestimmung von Barbituraten 407.
Korenman, I. M. Mikrobestimmung von Chlor 60.
Korn, W. siehe Mayrhofer, A.
Kornblum, M. siehe Saifer, A.
Korpuss, S. siehe Ssokolowa, M.
Koslowsky, M. T. und Penner, A. J. Elektrolytischer Nachweis kleiner Arsenmengen 423.
Koster, H., Shapiro, A. und Posen, Edna. Mikrobestimmung von Procain (Novocain) im Liquor 239.
Kowalenko, J. I. Schnellbestimmung der Kohlenhydrate des Tabaks 218.
Kramer, J. siehe Lehrmann, L.
Kraus, R. Über ein neues Gasspürgerät. I. Anzeige von Schwefelwasserstoff 1.
Krause, W. P., Kogan, A. M. und Polijewktowa, M. A. Bestimmung von Piperylen mit Maleinsäureanhydrid 53.
Kraybill, H. R. siehe Withrow, R. B.
Krellwitz, L. Lösung sehr schwer löslicher organischer Substanzen 47.
Křepelka, J. H. und Kočnar, M. Atomgewicht von Arsen 344, 345.
Kresstownikow, A. N. und Karetnikow, G. A. Messung von Wärmekapazitäten bei höheren Temperaturen 201.
Kretsch, E. J. Schnellmethode zum Nachweis von Vanadin 113.
Krishna, S. und Singh, H. Bestimmung der Sulfinsäuren und des dreiwertigen Eisens 114.
Krokowski, T. Über die Trennung des Magnesiums von Kalium und Natrium mit „Triton B" 183.
Krop, St. siehe Koppányi, Th.
Krügel, C., Dreyspring, C. und Heinz, W. Bestimmung von Phosphorsäure 459.
Krüger, Deodata. Viscositätsbestimmung von Celluloselösungen, ihre technische Ausführung und ihre Bedeutung für die Praxis 294.
Kuder, M. L. siehe Armstrong, E. L.
Kugel, A. W. Bestimmung von Mangan und Chrom in derselben Einwage 432. — Bestimmung von Wismut in Zink, Kupfer und Messing 433.
Kumichel, W. und Trogus, C. Bestimmung des spezifischen Gewichts von Celluloseesterlösungen und der Doppelverbindungen von Nitrocellulose mit Aceton und p-Methylcyclohexanon 209.
Kuprianowa, A. J. siehe Rabowski, G. W.
Kurtenacker, A. Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. Die chemische Analyse. 38. Band 274 [L].

Langelier, W. F. Analytische Kontrolle der Korrosionsfähigkeit eines Wassers 279.
Langer, A. siehe Dubský, J. V.

Langley, W. D. siehe Edwards, J. G.
Lapp, H. Schnelldialysator für kleine Flüssigkeitsmengen 420.
Larsen, K. Th. siehe Jespersen, J. C.
Lautenschläger, L. Mikrobestimmung von Morphin 241, 257.
Leavenworth, C. S. siehe Pucher, G. W.
Lederer, E. L. Gerät zur Messung des Wärmeleitvermögens von Ölen 199. — Absolute Farbangabe bei Mineralölen durch Absorptionsmessungen 229.
Lederle, P. siehe Mach, F.
Lee, M. F. siehe Churchill, H. V.
Lehrmann, L., Manes, M. und Kramer, J. Anwendung organischer Reagenzien in der qualitativen Analyse 111.
Lepper, W. Bestimmung der Phosphorsäure in kalkhaltigem Nitrophoska 458.
Lerche, M., Nieder, H. J. und Zinn, E. Nachweis von Eiter in Milch 56.
Leroy, A. Mikrobestimmung des Mangans in Stählen 62.
Levy, M. Mikro-Kjeldahlbestimmung für kleinste Stickstoffmengen 70.
Liander, H. Bestimmung der Härte des Wassers mittels Seifenlösungen 279.
Lieb, H. Quantitative mikrochemische Elementaranalyse 284.
van Lieshout, A. K. W. A. siehe Cohen, E.
Lindenfeld, K. Untersuchung und Qualitätsbewertung von Inositphosphorsäure-Präparaten 130.
Linderstrøm-Lang, K. Mikrobestimmung von Alkalien in Gewebe 145. — Siehe auch Holter, H.
Linderstrøm-Lang, K. und Holter, H. Nachweis geringer enzymatischer Spaltung 70, 145. — Mikro-Zuckerbestimmung 71, 145.
Linderstrøm-Lang, K., Palmer, A. H. und Holter, H. Elektrometrische Titration von Chlorid 145, 146.
Liversedge, S. G. Elektrolytische Bestimmung von Metallen in pharmazeutischen Chemikalien 377.
Ljung, H. A. Nachweis von Selen 113.
Ljutenberg, A. und Rosenberg, T. Schnellbestimmung der Schalen in Sonnenblumenkernkuchen und -schrot 376.
Ljutenberg, A. I. und Mierer, J. A. Schnellbestimmung von Cellulose 209.
Lobo, R. Mikronachweis von Quecksilber 436. — Siehe auch Chéramy, P.
Locatelli, U. siehe Borsche, W.
Lockwood, H. C. Bestimmung von Äthylvanillin 301.
Löweneck, M. siehe Demeter, K. J.
Longsworth, L. G. siehe MacInnes, D. A.
Lothrop, R. E. Untersuchung von Honig 223.
Lowe, D. V. siehe Cobb, R. M.
Lucas, V. siehe Maesemaeker, R.
Lüers, H. Bestimmung von Saccharin in Bier 362.
Luke, C. siehe Clarke, B. L.
Lundegårdh, H. Flammenspektroskopie 349.
Lundell, G. E. F. siehe Hoffman, J. I.
Lurje, J. J. und Troitzkaja, M. J. Colorimetrische Bestimmung von Kobalt in metallischem Nickel 425.
Luszczak, A. Spektroskopische Bestimmung der Wasserlöslichkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe 419. — Bestimmung des Benzol-, Toluol- und Xylolgehaltes technischer Benzole 419.
Lux, H. Quecksilber-Schwimmerventil für Hochvakuumarbeiten 347.
Lyons, E. und Dox, A. W. Identifizierung von Barbituraten 407.

Mach, F. und Lederle, P. Bestimmung von Nitroverbindungen 92.
Mackey, Myrtle A. siehe Greenberg, D. M.
Maesemaeker, R. und Lucas, V. Reaktion von Procain (Novocain) mit Vanillin 239.
Magraw, D. A., Copeland, L. E. und Sievert, C. W. Zur Bestimmung von Lactose in Lebensmitteln 447.
Majer, V. Bestimmung kleiner Quecksilbermengen in der Luft 438.
Makushinskaja, N. S. siehe Rybak, B. M.
Malnew, A. siehe Rudenko, G.
Maltby, J. G. siehe Davis, W. A.

Malzew, P. M. siehe Dumanski, A. W.
Manes, M. siehe Lehrmann, L.
Mann, W. B. siehe Riches, T.
Marini, M. Untersuchung von paraffinierten, gefirnisten und geteerten Papieren 369.
Marque, J. siehe Fleury, P.
Martin, A. E. Visuelle und elektrometrische Titration von Aluminium in Magnesiumlegierungen 117.
Mathers, F. C. Trennung des Indiums von Eisen 44.
Matthäus, G. siehe Pummerer, R.
Matthis, A. R. p_H-Werte als Maß der Alterung von Spezialpapieren 125.
Maurina, F. A. Titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 135.
Mayer, Fr. siehe Nottbohm, F. E.
Mayr, C. und Burger, G. Potentiometrische Bestimmung des Cers als Oxalat 15.
Mayrhofer, A., Wasitzky, A. und Korn, W. Bestimmung kleiner Mengen Fluor in pflanzlichem und tierischem Material 72.
Meisenheimer, J. Fällung von Methylglyoxal als Disemicarbazon 52.
Membranfilter-Gesellschaftm.b. H., Göttingen. Uni-Apparatur 421.
Menn, W. siehe Hönigschmid, O.
Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt/M. Mitteilungen 363 [L].
Meunier, L. und Gerngroß, O. Nachweis von Sulfitablauge 455.
Midson, R. D. Bestimmung von Nickel in Erzen 432.
Mierer, J. A. siehe Ljutenberg, A. I.
Mihaéloff, S. Bestimmung von Chloriden in sehr kleinen Mengen biologischen Materials 194, 303.
Miller, C. F. Anwendung von Phenazoxin zur Erkennung einiger Schwermetalle 112.
Miller, W. L. Trennung des Silbers von Kupfer 268.
Mitchell, W. J. siehe Ford, J. S.
Mittasch, A. Katalyse und Determinismus 265 [L].
Mönch, G. Grundlagen der Vakuumtechnik für das chemische Laboratorium 345.
Mogilewskaja, R. A. siehe Jesrijelew, I. M.
Mohrschulz, W. Schneller Nachweis von Barbituraten im Harn 407.
Moldenhauer, W. und Klein, E. Alkalimetrische Bestimmung von Alkalichloriden und Alkalinitraten 336.
Moles, E. Atomgewicht von Jod 345.
Moles, E. und Toral, Frl. T. Atomgewicht von Kohlenstoff und Stickstoff 344.
Molisch, F. Untersuchung von Pflanzenaschen 79.
Monche, J. Elektroanalyse 266.
Morgan, Ch. E. Bestimmung kleiner Mengen Morphin 254, 257.
Mosig, A. Untersuchung pharmazeutischer Materialien mit Hilfe von Röntgenstrahlen 299.
Mrgudich, J. N. und Clark, G. L. Bestimmung von Bleisuperoxyd 115.
Muehlberg, W. F. siehe Hale, C. H.
Müller, Friedrich und Dürichen, W. Verwendung von Glaselektroden in Verbindung mit Elektronenröhrenpotentiometern 188. — Fortschritte in der Meßmethodik elektromotorischer Kräfte und schwacher Gleichströme mit Hilfe von Elektronenröhren 188.
Müller, R. H. und Kinney, G. F. Photoelektrisches Colorimeter mit logarithmischer Anzeige 106.
Muñoz, J. E. Bestimmung von Nicotin in Nicotinsäften und Tabak 213.
Murphy, W. S. siehe Koppányi, Th.
Murty, G. V. L. N. und Gopalarao, G. Colorimetrische Bestimmung kleiner Nitratmengen 275.

Mc Nabb, W. M. siehe Deischer, C. K.; Rubin, N.; Bloom, A.
Nagy, vitéz L. siehe Bodnár, J.
Nakamura, Y. siehe Somiya, T.
Nanji, H. R. siehe Edwards, F. W.
Neave, F. K. siehe Anderson, E. B.
Neitzel, E. Über die Giftigkeit von Schwefelwasserstoff 1.
Némedy, I. Bestimmung des Bleigehaltes von Bleiessig 66.
Neuberg, K. und Kobel, Maria. Isolierung von Rutin aus Tabak 222.
Neugebauer, H. Untersuchung homöopathischer Präparate 462.
Neumann, R. S., Kargin, V. A. und Fokina, E. A. Potentiometrische Analyse von Viscoselösungen während des Reifens 292.

Newcomb, C. und Sankaran, G. Mikro-Jodbestimmung 158.
Newsome, P. T. siehe Sheppard, S. E.
Newton, R. G. Leitfähigkeitsverfahren zur Kohlendioxydbestimmung 193.
Nichols, A. A. und Edwards, S. J. Vergleich zwischen Plattenzählverfahren und Methylenblau-Reduktionsprobe als Schnellmethode für die Beurteilung der Milch 56.
Nicholls, J. R. Schnellbestimmung von Blei in Calciumphosphaten 134.
Nicloux, M. Mikro- und Submikrobestimmung von Äthylalkohol 122. — Identifizierung des Äthylalkohols 122.
Nieder, H. J. siehe Lerche, M.
Niederl, J. B., Trautz, O. R. und Plentl, A. A. Mikrobestimmung des Molekulargewichts durch Dampfdruckmessung 194.
Nielsen, R. F. siehe Brönsted, J. N.
Niemczycki, S. und Gerhardt, K. Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Milch 57.
Nier, A. O. Atomgewicht des Osmiums 344.
Niklas siehe Winkel, A.
Niven, C. D. Eichung von Platin-Widerstandsthermometern beim Siedepunkt des Schwefels 196.
Noll, A. und Hölder, F. Prüfung der Lignosulfosäure 456.
Norris, Joan H. und Ampt, G. Bestimmung von Formaldehyd 51.
Norton, L. B. siehe Pearce, G. W.
Nottbohm, F. E. und Mayer, Fr. Nachweis von bitterstoff-freien gelben Lupinen 376.
Novotny, H. siehe Halla, F.

Oehlinger, S. Rationelle Mikrophotographie 32 [L].
Ohle, W. Zur Untersuchung des Meerwassers 82.
Opieńska-Blauth, J. Titration von Calciumglycerophosphat nach dem DAB VI 134.
Oppen, F. C. Laboratoriums-Extraktionsapparat 418.
Opperud, A. siehe Schmidt-Nielsen, S.
Oravec, E. siehe Dubský, J. V.
Ortner, G. Maßanalytische Bestimmung des Säuregehaltes in Lösungen des Kupfers und Eisens 96.
Oshima, K. Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Blutmehlen und fettreichen Fischmehlen 375.
Osterberg, A. E. Mikrobestimmung von Chloriden in biologischen Flüssigkeiten 157.

Palme, H. Bestimmung von Diäthylbarbitursäure 405.
Palmer, A. H. siehe Linderstrøm-Lang, K.
Palmer, W. W. siehe van Slyke, D. D.
Pancirolli, F. siehe Debenedetti, E.
Panse, F. Bestimmung kleiner Mengen Morphin 242, 257.
Parnas, I. K. Bestimmung von Ammoniak in Blut 151.
Parnas, I. K. und Klisiecki, A. Apparat zur Ammoniak-Mikrobestimmung in biologischen Flüssigkeiten 149.
Patnaik, M. Mikro-Jodbestimmung 158.
Patterson, H. S. siehe Cawood, W.; Whytlaw-Gray, R.
Patterson, H. S. und Cawood, W. Bestimmung der Größenverteilung im Rauch 223.
Pearce, G. W., Norton, L. B. und Chapman, P. J. Bestimmung der Blattschädlichkeit von technischem Calciumarsenat 235.
Pearce, S. J., Schrenk, H. H. und Yant, W. P. Bestimmung von Benzol in Blut und Harn 239.
Pearce, S. J. siehe Schrenk, H. H.
Pearson, A. R. und Pleasance, B. Farbtemperatur der Hefner- und der Acetylenflamme 198.
Pearson, Th. G. Zur Fällung des Zinks als Zink-Salicylaldoxim 179.
Pelly, R. G. siehe Houghton, G. U.
Penner, A. J. siehe Koslowsky, M. T.
Perkin, F. M. und Prebble, W. C. Goldbestimmung 423.
Perkins, G. W. und Edwards, M. W. Bestimmung von Benzophenon und Aceton 301.
Peter, O. siehe Thiel, A.
Pfeilsticker, K. Mit Hochfrequenz überlagerter Abreißbogen für die Spektralanalyse 35.
Pfeningberger, R. siehe Hernler, Fr.

Pfriem, H. Messung veränderlicher Temperaturen von Gasen und Flüssigkeiten 197.
Pickels, E. G. siehe Biscoe, J.
Pietrzykowski, T. siehe Smolenski, K.
Pietsch, E. Sinn und Aufgaben der Geschichte der Chemie 266 [L].
Pigeaud, Mlle. M.-L. siehe Cheftel, H.
Pijanowski, E. Bestimmung des Fettgehaltes in Käse 58.
Pinsl, H. Siliciumbestimmung in Gegenwart von Eisen und der Eisenbegleiter 202.
Pirani, M. und Rompe, R. Messung der Temperatur von erhitzten Gasen 197.
Pleasance, B. siehe Pearson, A. R.
Plentl, A. A. siehe Niederl, J. B.
Pletnikowa, J. I. siehe Brujewitsch, S. W.
Polijewktowa, M. A. siehe Krause, W. P.
Polonovski, M. und Boulanger, P. Ammoniak-Mikrobestimmung in biologischen Flüssigkeiten 149.
Polson, A. Berechnung des Molekulargewichts von Proteinen aus der Diffusionsgeschwindigkeit 194.
Poluektoff, N. S. Nachweis von Gallium neben anderen Metallen in Erzen und Mineralien 439.
Pomeranz, I. I. Bestimmung von Nickel in nickelhaltigen Edelstählen 432.
Pomeroy, R. Bestimmung von Sulfiden in Abwasser 281.
Popow, K. M. und Alferowa, J. A. Bestimmung von Nitritstickstoff in metallischem Magnesium 275.
Portevin, A. siehe Castro, R.
Posen, Edna siehe Koster, H.
Posorski, E. F. Bestimmung von Blei in Legierungen 359.
Pozzi-Escot, E. Bestimmung von Rotenon 234.
Prebble, W. C. siehe Perkin, F. M.
Preiß, W. Bestimmung von Ammoniak neben Pyridinbasen in Tabak und Tabakrauch 210. — Bestimmung von Nicotin, Ammoniak, Pyridinbasen und Teer in Tabakrauch 210. — Über die Mengen der beim Rauchen auftretenden Stoffe 214.
Proske, G. siehe Winkel, A.
Pucher, G. W., Vickery, H. B. und Leavenworth, C. S. Bestimmung der Säuren in Pflanzengewebe 231.
Pucher, G. W., Vickery, H. B. und Wakeman, A. J. Bestimmung der Säuren in Pflanzengeweben 229.
Pummerer, R., Matthäus, G. und Socias-Viñals, L. Nachweis von Methylglyoxal und Ozonspaltung des Kautschuks 51.
Pyriki, C. Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate im Tabak 218. — Bestimmung der Harze und Wachse im Tabak 220. — Qualitätsbeurteilung fermentierter Tabake 221. — Über das Auftreten von Nicotin im Zigarettenrauch 223.

Quiggle, D., Tongberg, C. O. und Fenske, M. R. Gerät zur Bestimmung von Siedetemperaturen 111.

Rabinowitsch, A. J. und Kargin, V. A. Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide 190, 293.
Rabowski, G. W. und Kuprianowa, A. J. Bestimmung des Kohlenstoffs in kohlenstoffhaltigen Kiesen 206.
Rajagopalan, R. siehe Iyer, C. R. H.
Ramberg, L. Rückschlagventil für weite Vakuumleitungen 347.
Rapkin, D. siehe Ellis, E. H.
Rapoport, S. siehe Friedrich, A.
Rasmusson, J. siehe v. Schéele, C.
Rau, D. und Roseveare, W. E. Differenzrefraktometer 105.
Reed, E. O. Messung der Flüssigkeitsdurchlässigkeit von Papier 368.
Reißner, R. Trennung von Eisen und Aluminium mit Kupferron 441. — Siehe auch Dittler, E.
Rektořík, Z. Titration der basischen Bleiacetatlösung 66.
Reschke, J. siehe Scheunert, A.
Reuß, A. Nachweis von Abfallstoffen in Trinkwasser durch die Grießsche Reaktion 280. — Fehlerquellen beim Nachweis von Ammoniak in Trinkwasser mit Neßlers Reagens 280.
Reuter, Lotte. Bestimmung von Wuchsstoff B 127.
Riches, T. und Mann, W. B. Quecksilberverschluß zum Absperren einer Quecksilberpumpe 348.
Richter, C. siehe Jansen, W. H.

Riley, H. L. Bestimmung von Kupfer und Nickel mit Salicylaldoxim 179. — Siehe auch Astin, S.
Rinn, H. W. siehe Hanawalt, J. D.
Rißmann, R. Anwendung von Chinalizarin in der Pflanzen-Mikrochemie 76.
Ritter, F. Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe 58 [L].
Rivas, A. Anwendung der quantitativen Spektralanalyse 353.
Röbbelen, E. Mikromanometrische Messungen mit Hilfe einer Capillarerscheinung 346.
Roebling, W. siehe Berg, Richard.
Roesner, G. Verwertung von industriellen Gasen und Abgasen 364 [L].
Roll, F. Bestimmung von Sulfitablauge 455.
Rollwagen, W. siehe Gerlach, W.; Ruthhardt, K.
Rom, T. Prüfung von Kodeinphosphat auf Phosphorsäure 461.
Rompe, R. siehe Pirani, M.
Ronzio, A. R. Halbmikro-Stickstoffbestimmung 204.
Rosenberg, T. siehe Ljutenberg, A.
Rosenthaler, L. Nachweis von Phosphorsäureestern in Apiol 134. — Farbige und gefärbte Krystallfällungen pharmazeutischer Stoffe 237. — Krystallreaktionen des Präparates „Psicain neu" 384. — Nachweis von Barbitursäure 408.
Roseveare, W. E. siehe Rau, D.
Rowaan, P. A. Bestimmung von Rotenon in Derriswurzeln 234.
Rózsa, P. siehe Schulek, E.
Rubaschkin, S. J. und Gutman, S. M. Anwendung der Elektrolyse zur Bestimmung von Aluminium in legierten Stählen 266.
Rubin, N. und Mc Nabb, W. M. Bestimmung von Phosphat als Silberphosphat 444.
Rudenko, G. und Malnew, A. Temperaturmessung von Lichtquellen mit Hilfe von Kupferoxydul-Sperrschichtphotozellen 198.
Rudolf, N. siehe Ellis, E. H.
Rupp, E. Bemerkungen zu den Normallösungen des DAB VI 383.
Ruthhardt, K. und Rollwagen, W. Spektralanalytischer Nachweis von Schwefel 32.
Rybak, B. M. und Makushinskaja, N. S. Schnellbestimmung der Acidität von dunklen Erdölprodukten 228.
van Ryn, E. A. Bestimmung von Barbituraten in Harn 407.
Rytikow, M. G. Bestimmung von Nicotin in Machorkatabak 213.
Rzymowska, C. J. siehe Wenger, P.

v. Saaf, Margaretha siehe Griffin, C. W.
Sabetay, S. siehe Delaby, R.
Sadusk jr., J. F. siehe Thornton jr., W. M.
Saifer, A. und Kornblum, M. Mikrobestimmung von Chloriden in Liquor und Blutserum mit Dichlorofluorescein als Indikator 157.
Sakostschikoff, A. Bestimmung des Verunreinigungsgrades von Pflanzenfasern 126.
Salt, F. E. siehe Davis, W. A.
Sanchis, J. M. Nachweismethode von Fluor und Fluoriden in der Wasserversorgung 281.
Sankaran, G. siehe Newcomb, C.
Sauer, E. und Willach, E. Leimprüfung mittels der Viscositätsmessung 126.
Save, J. siehe Vinas, J.
Saylor, Ch. P. siehe Houston, D. F.
Saywell, L. G. und Cunningham, B. B. Eisenbestimmung in Pflanzensubstanzen und deren Extrakten 124.
Schargorodski, S. D. siehe Fialkow, J. A.
v. Schéele, C., Svensson, G. und Rasmusson, J. Bestimmung des Stärkegehaltes und der Trockensubstanz der Kartoffel 448.
Scheepers, L. Überblick über die verschiedenen Arten von Thermoelementen 196.
Scheunert, A., Reschke, J. und Kohlemann, Eva. Bestimmung des Gehaltes an Vitamin C in Kartoffeln 450.
Schicktanz, S. T. Bestimmung des Siedepunkts von zusammengesetzten Flüssigkeitsgemischen bei tiefen Drucken 111.
Schilling, K. siehe Strohecker, R.
Schließmann, O. und Zänker, K. Apparatur zur Spektralanalyse in einer Atmosphäre von Stickstoff oder Kohlendioxyd 34.

Schmidt, C. L. A. siehe Smythe, C. V.
Schmidt, E. Messung geringer Druckunterschiede bei hohen Absolutdrucken 346.
Schmidt-Nielsen, S. und Opperud, A. Kohlenhydrate als Fehlerquelle bei Ligninbestimmungen 208. — Ligninbestimmung in Meeresalgen 208.
Schmitz, Fr. Bestimmung von Schwefel in Stahl 7.
Schmulewitsch, J. siehe Wolkowa, L.
Schöberl, A. siehe Senf, H.
Schöberl, A. und Senf, H. Rasche Schwefelbestimmung in anorganischen Substanzen 171.
Schoetzow, R. E. siehe Bye, M.
Schoklitsch, K. Mikrobestimmung von Eisen, Aluminium, Magnesium, Calcium, Titan und Mangan in der Silicatanalyse 441.
Schoonover, I. C. Colorimetrische Bestimmung kleiner Silbermengen 59.
Schoorl, N. Analyse von Lösungen von basischem Bleiacetat 65.
Schpak, M. und Wischnjakowa. Zur Löslichkeit von Xanthogenat 288.
Schrenk, H. H., Pearce, S. J. und Yant, W. P. Mikrocolorimetrische Benzolbestimmung 123.
Schrenk, H. H. siehe Pearce, S. J.
Schubin, S. F. und Troschtschenko, A. T. Gehaltsbestimmung der starken Bleisubacetatlösung 66.
Schuhknecht, W. Spektralanalytische Bestimmung von Kalium 353.
Schulek, E. Nachweis und Bestimmung der Chloride und Bromide der Alkali- und Erdalkalimetalle in Gegenwart von Cyaniden und Rhodaniden derselben Metalle 415.
Schulek, E. und Clauder, O. Bestimmung des Schwefelgehaltes von Kaliumsulfoguajakolat 342.
Schulek, E. und Rózsa, P. Maßanalytische Bestimmung von Diäthyl- bzw. Diallylbarbitursäure 404.
Schulek, E. und Szlatinay, L. Über die alkalimetrische Bestimmung der Metallkomponente von Alkalisalzen und von Alkali, Halogen, Schwefel und Arsen enthaltenden organischen Verbindungen und Gemengen 336.
Schwabe, K. p_H-Messungen in der Papier- und Zellstoff-Industrie 187. — Vergleichende p_H-Messungen mit der Wasserstoff- und der Glaselektrode 190.
Schwenke, B. Prüfung des Präparats Spiritus russicus DAB VI 300.
Scott, A. F. und Hurley, F. H. Atomgewicht des Kohlenstoffs 343. — Atomgewicht des Natriums 344.
Seemann, H. Bimetall-Hochvakuummanometer 345.
Segeberg, H. siehe Arnd, Th.
Seif, L. D. siehe Bye, M.
Seith, W. und Beerwald, A. Spektralanalyse einer Hydronalium-Legierung 41.
Senf, H. siehe Schöberl, A.
Senf, H. und Schöberl, A. Bestimmung von Schwefel in Sulfiden, Sulfaten, Schwefelkiesen und deren Röstprodukten 171.
Sensi, G. Bestimmung von Barbituraten in Harn 407.
Servant, R. Spektropolarimeter für Ultraviolett 108.
Sewig, R. Visuelle Helligkeitsmessung 106.
Shaner, Mary Louise und Willard, Mary L. Nachweise zur Identifizierung des Yohimbins 238.
Shapiro, A. siehe Koster, H.
Sharp, P. F. und Hart, R. G. Einfluß des physikalischen Zustandes des Fettes auf die Berechnung der Trockenmasse aus dem spezifischen Gewicht der Milch 56.
Sheppard, S. E. und Newsome, P. T. Über die Sorption der Wasserdämpfe der Cellulose 295.
Sherman, W. C., Elvehjem, C. A. und Hart, E. B. Bestimmung des anorganisch gebundenen Eisens in tierischen Geweben 137.
Sherman, W. C. siehe Elvehjem, C. A.
Shiraishi, S. siehe Somiya, T.
Shohl, A. T. und Bennett, H. B. Bestimmung von Kalium in biologischen Flüssigkeiten 147.
Shrewsbury, C. L. siehe Withrow, R. B.
Siegfried, H. Bestimmung der Luft in Flaschenbier 362.
Sievert, C. W. siehe Magraw, D. A.
Silbert, F. C. und Kirner, W. R. Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 46.

Singer, A. siehe Feigl, F.
Singh, H. siehe Krishna, S.
Sjusenko, W. Bestimmung von Sonnenblumenkernschalen 376.
van Slyke, D. D. und Hiller, Alma. Bestimmung von Ammoniak in Blut 151.
van Slyke, D. D. und Palmer, W. W. Bestimmung der organischen Säuren im Harn 229.
Smedslund, T. Bestimmung des Volumengewichtes von Gasen 195.
Smirnow, W. S. Bestimmung von Lignin und Cellulose in Pflanzensubstanz 209.
Smirnowa, J. W. siehe Ssweschnikow, A. T.
Smith, C. M. siehe Jones, H. A.
Smith, D. M. und Bryant, W. M. D. Schnellbestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen 302.
Smith, G. F. und Sullivan, V. R. Potentiometrische Bestimmung von Bleisuperoxyd 116.
Smith, H. W. Mikromanometer 345.
Smolenski, K. und Pietrzykowski, T. Konduktometrische Aschebestimmung in Zuckersäften 224.
Smythe, C. V. und Schmidt, C. L. A. Bestimmung von Ferri-Ionen mit Titantrichlorid 138.
Sobotka, Martha. Bestimmung des Gesamtstickstoffs der Hefe nach der Mikro-Kjeldahl-Methode 284.
Socias-Viñals, L. siehe Pummerer, R.
Soltys, A. Mikrobestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Stoffen 47.
Solz, L. M. siehe Tropp, M.
Somiya, T. Anwendung der Neonglimmlampe und der Kupferoxyd-Sperrschichtzelle zur volumetrischen Analyse als photometrische Titration 109.
Somiya, T. und Nakamura, Y. Anwendung der Kupferoxyd-Sperrschichtzelle zur Vanadinbestimmung in Hochleistungsstählen mittels der photometrischen Titration 109, 204.
Somiya, T. und Shiraishi, S. Anwendung der Neonglimmlampe zur photometrischen Titration 109.
Somogyi, Z. siehe Szebellédy, L.
Speirs, J. siehe Ford, J. S.
Sreenivasaya, M. siehe Sreerangachar, H. B.
Sreerangachar, H. B. und Sreenivasaya, M. Isothermisches Calorimeter mit Diphenylmethan 198.
Ssobolew, B. N. siehe Tschernow, G. I.
Ssokolow, W. I. und Ssytnik, J. P. Ermittlung des Carbonatgehaltes in Bicarbonaten 206.
Ssokolowa, M. und Korpuss, S. Bestimmung des Schalengehaltes in Ricinusschrot 377.
Ssorokin, A. Extraktionsdauer bei der Bestimmung des Ölgehaltes von Ölkuchen 377.
Ssuchow, D. G. siehe Jelissejew, A. A.
Ssweschnikow, A. T. und Smirnowa, J. W. Schnellbestimmung von Nickel in Schwarzmetallen 431.
Ssyrokomski, W. und Stepin, W. W. Gleichzeitige Bestimmung von Vanadin und Chrom und Bestimmung von Eisen in Erzen mit Phenylanthranilsäure 205.
Ssytnik, J. P. siehe Ssokolow, W. I.
Stanley, J. Refraktometrische Fettbestimmung in Schokolade 361.
Staples, L. W. Mikronachweis von Silicium 440.
State, H. M. siehe Furman, N. H.
Steenhauer, A. J. siehe van Itallie, L.
Steinhausen, E. Identitätsnachweis homöopathischer Verreibungen 464.
Stempel, B. Bestimmung des Phosphors in Phosphoröl und Phosphorus solutus DAB VI 127.
Stepin, W. W. siehe Ssyrokomski, W.
Stich, C. Bestimmung des Phosphors in Phosphoröl 128.
Stoll, K. Colorimetrische Phosphatbestimmung in trüben und kieselsäurereichen Wässern 81. — Über die Entstehung von Silicomolybdänblau in einer Lösung von phosphatfreiem Kaliumsilicat 82.
Stone, J. F. siehe Kohler, E. P.
Stoyle, J. A. R. Verfälschung der Milch durch Bananensaft 57.
Strohecker, R., Schilling, K. und Budenbender, E. Bestimmung der Angriffslust (Agressivität) von Wässern 278.

Strong, J. Gerät für spektroskopische Untersuchungen im ultraroten Zwischengebiet 107.

Subrahmanyan, V. siehe Iyer, C. R. H.

Suknarowski, S. siehe Holzman, E.

Sullivan, V. R. siehe Smith, G. F.

Svensson, G. siehe v. Schéele, C.

Szebellédy, L. und Somogyi, Z. Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode I 313. — Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode II. Die Salzsäurebestimmung 323. — Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode III. Die Schwefelsäurebestimmung 332. — Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode IV. Die Rhodanbestimmung 385. — Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode V. Die Hydrazinbestimmung 391. — Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode VI. Die Natriumhydroxydbestimmung 395. — Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode VII. Die Hydroxylaminbestimmung 400.

Szlatinay, L. siehe Schulek, E.

Tait, A. siehe Ford, J. S.

Tananajew, N. A. und Iwanowa, A. I. Colorimetrische Bestimmung des Kupfers in Lösungen 109.

Tapernoux, A. Beobachtungen über die Wirkung der Calciumchloridlösung bei der Refraktionsbestimmung von Milch, die Zusätze von Alkalicarbonaten erhalten hat 55.

Tariwerdjan, A. siehe Arutjunjan, L. A.

Teisinger, J. Mikropolarographische Bestimmung von Blei im Blut 135.

Tendeloo, H. J. C. Ultrafiltration 421.

Tettamanzi, A. Über die Phosphormolybdate der Äthylolamine 443. — Trennung der Phosphorsäure von der Arsensäure mit Triäthylolamin-Molybdat 443.

Thaler, H. Untersuchung über den Aufbau der Zellwand der Kakaobohne 360. — Beziehung zwischen Cellulosegehalt und Furfurolwert der Kakaobohne 361.

Thanheiser, G. und Heyes, J. Flammenspektroskopische Bestimmung von Mangan und Chrom in Stählen 352.

Thiel, A., Diehl, R. und Peter, O. Graulösung für colorimetrische Messungen 155.

Thomas, P. Colorimetrische Bestimmung von Ammoniak 151.

Thomson, R. H. K. Untersuchung von Honig 224.

Thornton jr., W. M. und Sadusk jr., J. F. Volumetrische Eisenbestimmung 140.

Tongberg, C. O. siehe Quiggle, D.

Toral, Frl. T. siehe Moles, E.

Torrance, S. siehe Fife, J. G.

Tourky, A. R. und Bangham, D. K. Colorimetrische Bestimmung der kolloiden Kieselsäure in natürlichen Wässern 83, 281.

Trautz, O. R. siehe Niederl, J. B.

Trogus, C. siehe Kumichel, W.

Troitzkaja, M. J. siehe Lurje, J. J.

Tropp, M. und Solz, L. M. Bestimmung der organisch gebundenen Phosphorsäure in Arzneimitteln 129.

Troschtschenko, A. T. siehe Schubin, S. F.

Trotman, S. R. Nachweis von Arsen 423.

Tschapygin, W. F. siehe Iljin, N. W.

Tscharowa, A. und Dundur, J. J. Bestimmung von Mangan in Mangan- und Eisenmanganerzen 432.

Tschawdarov, D. Die elektrolytische Bestimmung des Silbers aus Cyankaliumlösung 258.

Tschernow, G. I. und Ssobolew, B. N. Schwefelbestimmung in Erdölprodukten mit der Lampenmethode 228.

Tschestnaja, I. I. siehe Wentman, L. A.

Tschudow, S. A. siehe Gerassimow, S. G.

Tschukawin, M. K. Manganbestimmung nach der Persulfat-Silbernitratmethode 433.

Tuemmler, F. D. siehe Baxter, G. P.

Tuenter, J. P. A. Bestimmung von Eiweiß 447.

Tufts, Elma W. siehe Greenberg, D. M.

Turnau, R. Ermittlung des Casein- und Albumingehaltes der Milch 54.
Twyman, F. Gerät zur schnellen Spektralphotometrie von Flüssigkeiten im Ultraviolett 106.
Tzoni, H. Bildung von Kaliumeugenolat-Krystallen bei der Untersuchung von Pflanzenaschen in Nelkenöl 79.

Uebel, O. siehe Ender, W.
Uhlig, H. H. und Duemmling, F. C. Bestimmung des freien Alkalis in Seifen 363.
Ulich, H. Messung sehr hoher Elektrolytwiderstände 191.
Ungewitter, C. Chemie in Deutschland 266 [L].
Urbach, C. Stufenphotometrische Mikroanalyse von Harn und Blut 71.
Urbain, G. Magnetochemische Bestimmung der seltenen Erden 141.
Ure, W. siehe Grantham, H. H.
Urech, P. Maßanalytische Eisenbestimmung in Aluminiumerzen und Rückständen der Tonerdefabrikation mit Titantrichlorid 25.

Vaille, Ch. Unterscheidungsreaktionen für Argyrol, Kollargol, Elektrargol und Protargol 383.
Valentin, H. Anwendung der chromatographischen Adsorptionsanalyse in der Pharmazie 300.
Valentin, H. und Franck, R. Anwendung der chromatographischen Adsorptionsanalyse in der Pharmazie 300.
Vandevelde, A. J. J. Bestimmung der Säurezahl von Papier 364.
Velculescu, A. J. siehe Atanasiu, J. A.
Verley, A. und Bölsing. Acetylierungsmethode zur Bestimmung freier Alkohole 302.
Vickery, H. B. siehe Pucher, G. W.
Vieböck, F. Bestimmung des Phosphors in Phosphoröl 128.
Vieböck, F. und Brecher, Cornelia. Acidimetrische Bestimmung von Bleisalzen 67.
Vieböck, F. und Fuchs, K. Volumetrische Analyse einer Lösung von essigsaurer Tonerde 379.
Vinas, J. und Save, J. Schnellbestimmung von Bariumsilicofluorid in Insektenpulvern 235.
Vojíř, F. Kohlensäurebestimmung in Carbonaten von Metallen, die lösliche saure Phosphate bilden 204.

van der Waarden, M. Berechnung des Eiweißgehaltes von Kuhmilch 56.
Wagner, O. Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Blutmehlen und fettreichen Fischmehlen 375.
Wakeman, A. J. siehe Pucher, G. W.
Waltzinger, E. Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins in Blutmehlen und fettreichen Fischmehlen 375.
Wandrowsky, B. siehe Alten, F.
Wang, H. siehe Cheng, F. W.
Wasitzky, A. siehe Mayrhofer, A.
Watson, J. L. siehe King, E. J.
Weakley jr., Ch. E. Extraktionsgerät für die Bestimmung des Fettgehaltes in Futtermitteln 419.
Weinstein, P. Über die chemischen Methoden zum Nachweis der Milcherhitzung 54.
Weißmann, G. A. und Bermann, R. J. Bestimmung der organisch gebundenen Phosphorsäure in Phytin und in Arzneimischungen 129.
Wenger, P., Cimerman, Ch. und Rzymowska, C. J. Mikrovolumetrische Bestimmung von Kalium in Blutserum und Liquor 147.
Wentman, L. A. und Tschestnaja, I. I. Ausscheiden verschiedener einzelner Spektrallinien aus Emissionsspektren 104.
Wenusch, A. Beurteilung der Stärke von Rauchwaren 214. — Abhängigkeit der Stärke von Rauchwaren vom „Nicotinschub" 214. — Nicotingehalt des Hauptstromrauches von dicken und dünnen Zigaretten 216. — Zur Bestimmung des Nicotins im Tabakrauch 223.
Wereschtschagin, G. J. Colorimetrische Phosphatbestimmung in kieselsäurereichen Wässern 82.
West, C. D. Immersionsflüssigkeit mit hohem Brechungsindex 105.
Wetherell, S. Gehaltsbestimmung der starken Bleisubacetatlösung 66.
Wetrow, A. S. Bestimmung von Nitraten neben Nitriten und organischen Stoffen als Stickoxyd 277.

Whytlaw-Gray, R., Cawood, W. und Patterson, H. S. Bestimmung der Teilchenzahl im Rauch 223.
Wieninger, F. M. Schnellbestimmung von Stickstoff mit Selen als Beschleuniger 363.
Willach, E. siehe Sauer, E.
Willard, Mary L. siehe Yorks, K. P.; Shaner, Mary Louise.
Willard, Mary L. und Crabtree, Delcena, E. Gerät zur Bestimmung von Siedetemperaturen 111.
Wilson, D. W. und Ball, E. G. Bestimmung von Chlorid im Blutserum 157.
Wilson, W. siehe Hawley, J. W.
Winkel, A., Niklas und Baum. Konduktometrische Titration von Quecksilber II-salzen 437.
Winkel, A. und Proske, G. Polarographie 271.
Winkler, L. W. Bestimmung des Magnesiumgehaltes von Magnesiumoxyd und basischem Magnesiumcarbonat 337.
Wischnjakowa siehe Schpak, M.
Withrow, R. B., Shrewsbury, C. L. und Kraybill, H. R. Photoelektrisch arbeitendes Präzisionscolorimeter 106.
Wittmann, G. siehe Hönigschmid, O.
Wittner, F. siehe Hönigschmid, O.
Wøhlk, A. siehe Baggesgaard-Rasmussen, H.
Wogrinz, A. Zinnbestimmung in Cassiteriten 205.
Woitkewitsch, A. F. Bestimmung der Haltbarkeit der gezuckerten kondensierten Milch 57.
Wolff, L. Fällung von Methylglyoxal als Disemicarbazon 52.
Wolff, O. Ermittlung der Grädigkeit von Rohstärkemilch 450.
Wolkowa, L. und Schmulewitsch, J. Titrimetrische Bestimmung von Nickel in Stahl 431.
Wolokitin, A. W. Qualitative Prüfung auf Kobalt-Ionen 431.
Wooten, L. A. siehe Clarke, B. L.
Woronowa, A. I. siehe Jolsson, L. M.
Worthington, F. V. siehe Carson, F. T.
Wortmann, J. Bestimmung des im metallischen Kupfer als Kupferoxydul enthaltenen Sauerstoffs 433.
Wosskressenski, P. Filmquellung als indirekte Methode zur Bestimmung der relativen Micellengröße 295.
Wright, F. E. Optische Eigenschaften der Alkaloide 238.
Wyckoff, R. W. G. siehe Biscoe, J.

Yant, W. P. siehe Pearce, S. J.; Schrenk, H. H.
Yorks, K. P. und Willard, Mary L. Darstellung von Alkaloidphthalaten 238.
Yovanovitch, S. L. Elektrolytische Bestimmung von Antimon 267.

Zänker, K. siehe Schließmann, O.
Zimmermann, J. siehe Horovitz, K.
Zinberg, S. L. Trennung des Kupfers von Cadmium und Zink mit Oxychinolin 118.
Zinn, E. siehe Lerche, M.
Zwikker, J. J. L. Nachweis von Barbituraten 407.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abfallsäuren von der Mineralölraffination, Analyse 226, 227.
Abfallstoffe, Nachweis im Trinkwasser 280.
Absorptionsspektroskopie, Anwendung zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe 419.
Absperrventil, besonders für die Ausfällung von Sulfidniederschlägen 348.
Abwasser, Bestimmung von Sulfiden 281.
Acedicon, Fällungsempfindlichkeit mit verschiedenen Reagenzien 247, 249.
Aceton, Bestimmung 301.
Acetylenflamme, Farbtemperatur 198.
Acetylgruppen, Mikrobestimmung 119.
Acidität, Bestimmung in dunklen Erdölprodukten 228.
Ätherische Öle, Untersuchung mittels der quantitativen Extinktionskurven im Ultravioletten 302.
Äthylalkohol, Mikroreaktion 122.
Äthylvanillin, Bestimmung 301.
Aggressivität von Wässern, Bestimmung 278, 279.
Albumin, Bestimmung des Gehaltes in Milch 54.
Alkali, freies, Bestimmung in Seifen 363.
Alkalien, Mikrobestimmung im Gewebe 145.
Alkaligrad, Bestimmung in Papier 364.
Alkalimetalle, Nachweis und Bestimmung der Chloride und Bromide in Gegenwart von Alkalicyaniden und -rhodaniden 415.
Alkalisalze, alkalimetrische Bestimmung der Metallkomponente 336.
Alkaloide, farbige Krystallfällungen 237.
Alkohol, Bestimmung, im Bier 362; in Narkosechloroform 378.
Alkohole, freie, Bestimmung nach der Acetylierungsmethode 302.
Allylisopropyl-barbitursäure, farbige Krystallfällung 237.
Aluminium, Mikronachweis von Gallium neben anderen Metallen 439, 440. — Bestimmung, neben viel Eisen 114; von Silicium 115; von Eisen, Silicium und Kupfer 118; visuelle und elektrometrische Titration in Magnesiumlegierungen 117; elektrolytische Bestimmung in Kohlenstoff und legierten Stählen 266, 267; spektralanalytische Bestimmung in Eisen 356; Mikrobestimmung in Silicaten 441. — Bestimmung und Trennung von Kupfer in arzneilichen Zubereitungen 379. — Spektralanalyse 35.
Aluminiumerze, Bestimmung von Eisen 25.
Aluminiumlegierungen, Bestimmung von Silicium 115.
Aluminiumsulfat, Schnellbestimmung von Schwefel 171, 173.
Alypin, farbige Krystallfällung 237.
Ammoniak, Nachweis im Trinkwasser 280. — Bestimmung, im Tabakrauch 210; neben Pyridinbasen im Tabak und Tabakrauch 210; in Milch 57; Mikrobestimmung, in biologischen Flüssigkeiten 149; im Blut 152.
Ammoniumphosphatprobe, Anwendung in der qualitativen Analyse 169.
Amylen, technisches, Bestimmung von Piperylen 53.
Anästhesin, Mikroreaktion 240.
Analyse, quantitative (H. Biltz und W. Biltz) 274 [L].
Angriffslust von Wässern, Bestimmung 278, 279.
Anionen, systematischer Trennungsgang 111.
Anorganische Chemie, Einführung (H. Biltz, W. Klemm und Werner Fischer) 30 [L].
Anorganische Substanzen, Schnellbestimmung von Schwefel 171.

Antimon, Bestimmung, elektrolytisch 267; in Brechweinstein 378; Bestimmung und Trennung mit Hilfe von Thionalid 161, 167.
Antimonverbindungen, organische, Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 46.
Antimonzinnober, Mikronachweis 298.
Apiol, Nachweis von Phosphorsäureestern 134.
Apomorphin, Fällungsempfindlichkeit mit verschiedenen Reagenzien 247, 249.
Aprikosen, Bestimmung des „verfügbaren" Eisens 138.
Argyrol, Unterscheidung von Kollargol, Elektrargol und Protargol 383.
Arsen, Nachweis kleiner Mengen durch elektrolytische Reduktion 423.
Arsenat, Trennung von Phosphat 443.
Arsenopyrit-Mischerz, Mikronachweis von Gallium 440.
Arsenverbindungen, organische, Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 46.
Arzneiliche Zubereitungen, Bestimmung und Trennung von Kupfer und Aluminium 379.
Arzneimischungen, Bestimmung der organisch gebundenen Phosphorsäure 129.
Asche, Bestimmung in Zuckersäften 224.
Atomgewicht, Bestimmung, von Wasserstoff 343; von Helium 343; von Kohlenstoff 343; von Molybdän 343; von Erbium 343; von Wolfram 344; von Osmium 344; von Radium 345.
Atropin, Nachweis bei Gegenwart von Phenol 381.
Auripigment, Mikronachweis 297.
Azofarbstoffe, Mikrobestimmung des Molekulargewichts 195.

Bakterienkulturen, Bestimmung von Indol 53.
Bananensaft, Nachweis in Milch 57.
Barbitale, farbige Krystallfällungen 237.
Barbitursäurederivate, Bestimmung in Gegenwart von organischen Säuren, Theobromin und Theophyllin 404.
Barbitursäuren, therapeutisch wichtige, Identifizierung 461.
Baritgelb, Mikronachweis 296.
Barium, Trennung von Strontium, Calcium und Magnesium in der qualitativen Analyse 111.
Bariumsilicofluorid, Bestimmung, von Natriumsilicofluorid 236; in Insektenpulvern 235.
Bariumsulfat, Bestimmung des Gehaltes in Lithopone 65.
Benzol, Mikrobestimmung 123; in Blut und Harn 239. — Technisches, Bestimmung des Benzol-, Toluol- und Xylolgehaltes 419.
Benzophenon, Bestimmung 301.
Berberin, farbige Krystallfällung 237.
Bicarbonate, Bestimmung des Carbonatgehaltes 206.
Bier, Bestimmung, von Saccharin 362; des Alkohols 362; der Kolloide 362; von Stickstoff 363. — Trübungsmessung 363. — Flaschenbier, Bestimmung von Luft 362.
Bimetall-Hochvakuum-Manometer 345.
Biologische Flüssigkeiten, Mikrobestimmung von Ammoniak 149.
Biologisches Material, Bestimmung, von Chloriden in kleinen Mengen 194; des „verwertbaren" Eisens 137; Mikrobestimmung von Fluor 72.
Biologische Produkte, fettreiche, Mikrobestimmung von Blei 284.
Biologische Substanzen, Mikrobestimmung, von Kalium 148; von Jod 158.
Blattschädlichkeit, Bestimmung von Calciumarsenat 235.
Blei, Nachweis in pharmazeutischen Präparaten 67. — Bestimmung 359; von Zinn 359; kleiner Mengen 69; in Lösungen von basischem Bleiacetat 65, 66; in Legierungen 359; in Verzinnungen und Lötmetall 359; in Bleisubacetatlösung 378; in Wasser 282; Mikrobestimmung, in Gewebe 135; in Blut 135; in fettreichen biologischen Produkten 284; Schnellbestimmung in Calciumphosphat 134; konduktometrische Bestimmung kleiner Mengen 271. — Bestimmung und Trennung mit Hilfe von Thionalid 161.
Bleiacetat, basisches, Analyse von Lösungen 65, 66.
Bleiglätte (Massicot), Mikronachweis 297.
Bleiglanz, Mikronachweis von Gallium neben anderen Metallen 439, 440.
Bleilegierungen, antimon- und zinnhaltige, elektrolytische Bestimmung von Wismut und Kupfer 268, 269.

Bleisalze, acidimetrische Bestimmung 67.
Bleisuperoxyd, Bestimmung 115.
Blut, Bestimmung, von Magnesium 141; von Chloriden in sehr kleinen Mengen 303; konduktometrische Bestimmung kleiner Mengen von Chloriden 194; Mikrobestimmung, von Chlorid 154; von Benzol 239; von Eisen 141; von Ammoniak 152; mikropolarographische Bestimmung von Blei 135. — Spektralanalyse 35.
Blutmehl, Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins 374, 375.
Blutserum, Bestimmung, von Ferrieisenspuren 138; von Magnesium 141, 143; Mikrobestimmung, von Kalium 147; von Chlorid 157.
Borax, Bestimmung in Glanzstärke 126. — Technischer, Wertbestimmung 126.
Brandschiefer, Untersuchung 452.
Brechweinstein, gefärbte Krystallfällung 237. — Bestimmung von Antimon 378.
Brenzcatechin, Mikroreaktion mit Echtrotsalz B 79, 80.
Bromide der Alkali- und Erdalkalimetalle, Nachweis und Bestimmung in Gegenwart von Cyaniden und Rhodaniden derselben Metalle 415.
Brucin, Mikroreaktion mit Phthalsäure 238. — Fällungsempfindlichkeit mit verschiedenen Reagenzien 247, 249.
Büretten 202. — Alkalibürette 202. — Mikrobürette 202.
Butterfett, Bestimmung in Milch 55.
Buttersäure, Mikrobestimmung 122.
Butyn, Mikroreaktion 240.

Cadmium, Bestimmung, kleiner Mengen 271; in pharmazeutischen Chemikalien 378. — Trennung von Kupfer und Zink 118.
Cadmiumgelb, Mikronachweis 297.
Calcium, Bestimmung in Knochen 460; Mikrobestimmung in Silicaten 441. —Trennung von Barium, Strontium und Magnesium in der qualitativen Analyse 111.
Calciumarsenat, Bestimmung der Blattschädlichkeit 235.
Calciumcarbonat, Bestimmung in Stuckgips 206.
Calciumglycerophosphat, Titration 133, 134.
Calciumlactat DAB VI, Prüfung auf Arsen 382.
Calciumoxalat, Mikronachweis mit Chinalizarin 78.
Calciumphosphat, Schnellbestimmung von Blei 134.
Campher, Bestimmung 53.
Carbolsäure, Mikroreaktion mit Echtrotsalz B 79.
Carbonat, Bestimmung in Bicarbonaten 206.
Carbonatböden, Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure 458.
Carbonate von Metallen, die saure Phosphate bilden, Bestimmung von Kohlensäure 204.
Carbonyleisen, spektralanalytische Bestimmung von Nickel, Kupfer, Molybdän und Aluminium 356.
Carotinoide, Mikrobestimmung des Molekulargewichts 195.
Casein, Bestimmung des Gehaltes in Milch 54.
Cassiterit, Bestimmung von Zinn 205.
Cellulose, Bestimmung 209; der relativen Micellengröße mit Hilfe der Filmquellung 295; in Pflanzensubstanz 209; in rohem Fasermaterial 287.
Celluloseesterverbindungen, Bestimmung des spezifischen Gewichts 209.
Cer, potentiometrische Bestimmung als Oxalat 15.
Chalcopyrit, Bestimmung von Indium 43.
Chemie, geschichtliche Entwicklung (C. Ungewitter. E. Pietsch) 266 [L].
Chinin, Fällungsempfindlichkeit mit verschiedenen Reagenzien 247, 249.
Chinone, Mikrobestimmung des Molekulargewichts 195.
Chlor, Bestimmung in Milch 55; Mikrobestimmung in organischen Substanzen 75. — Aktives, Mikrobestimmung in Wasser 60. — Fehler beim Nachweis mit o-Tolidin in Wasser 282.
Chlorat, Bestimmung 205.
Chlorid, Bestimmung in kleinen Mengen Blut und Harn 303; konduktometrische Bestimmung in biologischem Material 194; Mikrobestimmung 154; in organischen Substanzen 146; in Liquor und Blutserum 157.

Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle, Nachweis und Bestimmung in Gegenwart von Cyaniden und Rhodaniden derselben Metalle 415.
Chlor-Ionen, konduktometrische Bestimmung kleiner Mengen 273.
Chlorophyll, Bestimmung 127.
Christiansen-Filter 418.
Chrom, Bestimmung neben Mangan in derselben Einwage 432; spektralanalytische Bestimmung in Stählen 352.
Chromatographische Adsorptionsanalyse, Anwendung in der Pharmazie 299.
Chromgelb, Mikronachweis 296.
Chromrot, Mikronachweis 297.
Cinchonidin, farbige Krystallfällung 237.
Cinchonin, Fällungsempfindlichkeit mit verschiedenen Reagenzien 247, 249.
Citronensäure, Bestimmung in Pflanzengewebe 232, 233.
Cocain, Fällungsempfindlichkeit mit verschiedenen Reagenzien 247, 249. — Unterscheidung von „Psicain neu“ und Psicain 384.
Colorimeter, photoelektrisches 106.
Colorimetrie, Bestimmung von Kupfer in Lösungen 109. — Untersuchungen in der Zeitspanne der Farbentwicklung 104. — Verwendung kolloider Lösungen 105. — Photoelektrisches Colorimeter 106. — Verwendung von Vierkantreagensgläsern für Komparatoren 107.
Coulometrische Analyse 313. — Salzsäurebestimmung 323. — Schwefelsäurebestimmung 332. — Rhodanbestimmung 385. — Hydrazinbestimmung 391. — Natriumhydroxydbestimmung 395. — Hydroxylaminbestimmung 400.
Cube, Bestimmung der Giftigkeit 234.
Cylindrit, Bestimmung von Indium 43.

Deguelin, Bestimmung 234.
Dentin, Mikrobestimmung von Fluor 158.
Derris, Bestimmung der Giftigkeit234.
Derriswurzeln, Bestimmung von Rotenon 234.
Diäthylbarbitursäure, maßanalytische Bestimmung 404, 408.
Dial, farbige Krystallfällung 237.
Diallylbarbitursäure, maßanalytische Bestimmung 404, 408.
Dialyse 420. — Schnelldialysator 420. — Gerät für die Elektrodialyse 421. — Uni-Apparatur 421.
Diamanten, schwarze, Mikronachweis der Echtheit 440.
Dicodid, Fällungsempfindlichkeit mit verschiedenen Reagenzien 247, 249.
Differentialmanometer für hohe Drucke 345.
Differenzrefraktometer 105.
Dilaudid, Fällungsempfindlichkeit mit verschiedenen Reagenzien 247, 249.
Dinitrokresol, Bestimmung in Pflanzenschutzmitteln 91.
Dionin, Fällungsempfindlichkeit mit verschiedenen Reagenzien 247, 249.
2,4-Dioxyacetophenon, Anwendung zum Nachweis von EisenIII-Ionen 112.
Disaccharide, Bestimmung im Tabak 219.
Drogen, Mikronachweis von Magnesium 76, 77.
Druckdilatometer, elektrisches 346.
Druckmessung 345. — Messung geringer Druckunterschiede 346. — Anwendung einer Capillarerscheinung für mikromanometrische Messungen 346.

Edelstähle, nickelhaltige, Bestimmung von Nickel 432.
Eisen, Bestimmung, von Silicium 202; kleiner Kupfermengen 357; in Aluminiumerzen und Rückständen der Tonerdefabrikation 25; in Reinaluminium 118; in Pflanzensubstanzen und deren Extrakten 124; spektralanalytische Bestimmung, von Nickel 354; von Nickel, Kupfer, Molybdän und Aluminium 356. — Mikrobestimmung, in Silicaten 441; im Blut 141. — Anorganisch gebundenes („verfügbares“), Bestimmung, in biologischem Material 137; in pigmentreichen pflanzlichen Nahrungsmitteln 138.
EisenIII-Ionen, Nachweis mit 2,4-Dioxyacetophenon 112. — Bestimmung von Spuren im Blutserum 138.
Eisenlegierungen, Bestimmung, von Schwefel 7; von Gasen 204.
Eisenmennige (Englischrot), Mikronachweis 298.
Eisensalzlösungen, Bestimmung des Säuregehaltes 96.
Eiter, Nachweis in Milch 56.

Eiweiß, Bestimmung 447. — Verdauliches, Bestimmung in Futtermitteln 374.
Eiweißgehalt, Bestimmung in Milch aus dem Stickstoffgehalt 56.
Eldoral, farbige Krystallfällung 237.
Elektrargol, Unterscheidung von Argyrol, Kollargol und Protargol 383.
Elektrolyse 266.
Elektrolyte, schwer lösliche, Löslichkeit 420.
Elektrolytlösungen, Bestimmung der Leitfähigkeit 191.
Elementaranalyse, Mikromethoden 46.
Emissionsspektralanalyse, quantitative 37, 38.
Emissionsspektren, Ausscheiden einzelner Spektrallinien 104.
Ephedrin, farbige Krystallfällung 237.
Ephetonin, farbige Krystallfällung 237.
Erbium, Atomgewicht 343.
Erdalkalimetalle, Nachweis und Bestimmung der Chloride und Bromide in Gegenwart von Erdalkalicyaniden und -rhodaniden 415. — Trennung in der qualitativen Analyse 111.
Erdnußkuchenmehl, Bestimmung des Hülsengehaltes 376.
Erdölprodukte, Bestimmung von Schwefel 228. — Dunkle, Bestimmung der Acidität 228.
Erze, Mikronachweis von Gallium neben andern Metallen 439, 440. — Bestimmung von Nickel 432.
Essig, Bestimmung von Eisen 124.
Essigsaure Tonerde, volumetrische Analyse der Lösung 379.
Eucain B, farbige Krystallfällung 237.
Eukodal, Fällungsempfindlichkeit mit verschiedenen Reagenzien 247, 249.
Evipan-Natrium, farbige Krystallfällung 237.
Exalton, Anwendung zur Mikrobestimmung von Molekulargewichten 195.
Extraktion von Flüssigkeiten 418.
Extraktionsapparat (Laboratoriums-Extraktionsapparat) 418.

Farbtemperatur der Hefner- und der Acetylenflamme 198.
Fasermaterial, rohes, Bestimmung von Cellulose 287.
Ferrocyanid, Mikrobestimmung im Muskel und im Harn 159.
Ferromangan, Bestimmung von Mangan 114.
Feste Stoffe, Reaktionsfähigkeit (J. A. Hedvall) 31 [L].
Fett, Bestimmung, in Sahne 57; in Käse 58; in Schokolade 361.
Fischmehl, Nachweis in Mischfuttern 369, 370. — Fettreiches, Bestimmung der Verdaulichkeit des Proteins 374, 375.
Flammenspektroskopie 349, 352.
Fleischknochenmehl, Nachweis in Mischfuttern 369, 370.
Fleischlake, Bestimmung von Nitrat 278.
Fleischmehl, Nachweis in Mischfuttern 369, 370.
Flüchtige Stoffe, quantitative Mikrodestillation bei Minderdruck 119, 122.
Flüssigkeiten, Extraktion 418. — Messung der Temperatur 197. — Prüfung der Zusammensetzung (ob einheitlich oder Gemisch) 111. — Gerät zur Spektralphotometrie im Ultraviolett 106.
Fluor, Bestimmung im menschlichen Zahnschmelz und Dentin 158; Mikrobestimmung in pflanzlichem und tierischem Material 72.
Fluorescenz gefärbter Papiere 367.
Fluorescenzthermoskop 197.
Fluoride, Nachweis in der Wasserversorgung 281.
Formaldehyd, Bestimmung, argentometrisch 50; als Hexamethylentetramin 51.
Fruchtsaft, Bestimmung von Eisen 124.
Früchte, getrocknete, Bestimmung von Eisen 124.
Futtermehle, Untersuchung mittels der Sieb- und Chloroformprobe 369.
Futterstoffe, Bestimmung, von Stickstoff 371; des verdaulichen Eiweißes und des Futterwertes 374. — Mahlen in einer Kraftmühle 372.

Gallium, Mikronachweis neben anderen Metallen in Erzen und Mineralien 439, 440. — Trennung von Beryllium, Titan, Zirkon und Thorium 274.
Gascalorimeter 198.
Gase, Bestimmung, des Volumengewichtes 195; in Stählen und Eisen-Legierungen 204. — Spektroskopische Untersuchung im photographischen Ultrarot 108. — Messung der

Temperatur 197, 198. — Behandlung und Reindarstellung (A. Klemenc) 31 [L].
Gemüsearten, verschiedene, jährliche Schwankungen des Gehaltes an Vitamin C 451.
Gemüsekonserven, gegrünte, Mikrobestimmung von Blei 284.
Germanium, Nachweis in Germanium-Mineralien 441.
Gerste, Nachweis von Pektin 362.
Gerstenfuttermehl, Prüfung 369.
Gerstenschrot, Prüfung 369.
Gewebe, Bestimmung von Magnesium 143, 144; Mikrobestimmung, von Blei 135; von Alkalien 145; von Chlorid 154; von Kieselsäure 158. — Tierisches, Bestimmung von anorganisch gebundenem Eisen 137, 138.
Glaselektroden 187; mit photoelektrischem Relais 188. — Verwendung und Behandlung 189.
Glycerin, Nachweis und Bestimmung in Marzipan und Persipan 450.
Glycerophosphatsirupe, Bestimmung des Phosphors 131.
Gold, mikroelektrolytische Bestimmung 423.
Gold-Silber-Legierungen, Mikrobestimmung von Silber 61.
Graphitschmiermittel, kolloide, Prüfung 453.
Gras, Einfluß der Veraschungstemperatur bei der Bestimmung von Phosphor 456.

Härte des Wassers, Bestimmung 279.
Harn, Bestimmung, von Magnesium 143, 144; kleiner Mengen von Chloriden 194; von Morphin 254; von Chloriden in sehr kleinen Mengen 303; von Diäthylbarbitursäure neben Salicylsäure 414. — Mikrobestimmung, von Chlorid 154; von Kieselsäure 158, 159; von Ferrocyanid 159; von Benzol 239.
Harze, Bestimmung im Tabak 220.
Harzseifenlösungen, Untersuchung 382.
Hefe, Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs 284.
Hefnerflamme, Farbtemperatur 198.
Helium, Atomgewicht 343.
Heroin, Fällungsempfindlichkeit mit verschiedenen Reagenzien 247, 249.
Hexamethylentetramin, farbige Krystallfällung 237.
Hochleistungsstähle, Bestimmung von Vanadin 204.
Holz, Mikrobestimmung von Lignin 78.
Homöopathische Präparate, Untersuchung 462.
Honig, Untersuchung 223.
Hülsengehalt, Bestimmung in Erdnußkuchenmehl 376.
Hydragyrum cum Creta, Bestimmung von Quecksilber 378.
Hydrastinin, farbige Krystallfällung 237.
Hydrazin, coulometrische Bestimmung 391.
Hydrochinon, Mikroreaktion mit Echtrotsalz B 79, 80.
Hydroxylamin, coulometrische Bestimmung 400.
Hydroxylgruppen, rasche Bestimmung 302.
Hypophosphite, Gehaltsbestimmung 132.
Hypophosphitsirupe, Bestimmung des Phosphors 131, 132.

Immersionsflüssigkeit mit hohem Brechungsindex 105.
Indium, Bestimmung mit Hilfe der Spektralanalyse 41; in Cylindrit, Chalcopyrit und metallischem Zinn 43, 44. — Trennung, von Zinn 43; von Eisen 44.
Indol, Bestimmung in Bakterienkulturen 53.
Inositphosphorsäure-Präparate, Untersuchung und Qualitätsbewertung 130.
Insektenpulver, Bestimmung von Bariumsilicofluorid 235.
Ipecacuanha-Fluidextrakt, Gehaltsbestimmung 381.
Isotopenforschung 342.

Jod, Mikrobestimmung, in biologischem Material 158; in Kochsalz 283.

Käse, Bestimmung des Fettes 58.
Kaffee, Unterscheidung von gewöhnlichem und coffeinfreiem 447.
Kakaobohnen, Aufbau der Zellwand 360. — Beziehung zwischen Cellulosegehalt und Furfurolwert 361.
Kakaofett, Phosphatidgehalt 361.
Kakaopulver, Phosphatidgehalt 361.
Kalium, spektralanalytische Bestimmung 353; Mikrobestimmung, im Blutserum und Liquor 147; in biologischen Substanzen 148.

Kaliumeugenolat-Krystalle, Bildung bei der Untersuchung von Pflanzenaschen in Nelkenöl 79.
Kartoffeln, Bestimmung, der Stärke 450; der Stärke und der Trockensubstanz 448; von Vitamin C 450.
Katalyse und Determinismus (A. Mittasch) 265 [L].
Kautschuk, Ozonspaltung 51.
Kautschukozonid, Bestimmung kleiner Mengen Methylglyoxal 51, 52.
Kiese, kohlenstoffhaltige, Bestimmung des Kohlenstoffs 206.
Kieselsäure, Bestimmung, von kolloider in natürlichen Wässern 281; Mikrobestimmung in Gewebe und Harn 158.
Knochen, Bestimmung des Calcium- und Phosphatgehaltes 460.
Knochenschrot, Nachweis in Mischfuttern 369, 370,
Kobalt, Nachweis 431. — Bestimmung, neben Nickel 430; in metallischem Nickel 425; in Stahl 427; spektralanalytische Bestimmung in Stählen 353.
Kobaltsulfat, Schnellbestimmung von Schwefel 171, 173.
Kochsalz, Mikrobestimmung von Jod 283.
Kodein, farbige Krystallfällung 237. — Fällungsempfindlichkeit mit verschiedenen Reagenzien 247, 249.
Kodeinphosphat, Prüfung auf Phosphorsäure 461.
Kohlen, Antimon oder Phosphor enthaltende, Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 46.
Kohlendioxyd, Bestimmung, in Stuckgips 206; konduktometrisch 193.
Kohlenhydrate, Schnellbestimmung im Tabak 218.
Kohlensäure, Bestimmung in Carbonaten von Metallen, die lösliche, saure Phosphate bilden 204.
Kohlensäuremesser zur Bestimmung des Kohlendioxyds bzw. Calciumcarbonats in Stuckgips 206.
Kohlenstoff, elektrolytische Bestimmung von Aluminium 266, 267; Bestimmung in kohlenstoffhaltigen Kiesen 206; Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 46. — Atomgewicht 343.
Kohlenwasserstoffe, aromatische, Bestimmung der Wasserlöslichkeit mittels der Absorptionsspektroskopie 419.
Kollargol, Unterscheidung von Argyrol, Elektrargol und Protargol 383.
Kolloide, Bestimmung, im Bier 362; in Wasser 420.
Kolloide Lösungen, Verwendung in der Colorimetrie 105.
Konduktometrie 191. — Bestimmung, der Leitfähigkeit in hochverdünnten Elektrolytlösungen 191; von Kohlendioxyd 193. — Anwendung von Gleichstrom 193.
Korrosionsfähigkeit (Angriffslust) von Wasser, Bestimmung 279.
Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe (F. Ritter) 58 [L].
Kresol (Rohkresol), Bestimmung des Gehaltes von Liquor cresoli saponatus 381.
Kresylphosphat, Nachweis in Apiol 134.
Krystallfällungen pharmazeutischer Stoffe, farbige und gefärbte 237.
Krystalline Stoffe, Identifizierung mit Hilfe von Röntgenstrahlen-Beugungsaufnahmen 109.
Kuhmilch, Nachweis von Ziegenmilch 57. — Berechnung des Eiweißgehaltes 56.
Kupfer, Nachweis mit Phenazoxin 112. — Bestimmung, des als Kupferoxydul vorhandenen Sauerstoffs 433; kleiner Mengen in Eisen 357; in Reinaluminium 118, 357; in Kupfersteinen 119; konduktometrische Bestimmung kleiner Mengen 271; elektrolytische Bestimmung in antimon- und zinnhaltigen Bleilegierungen 268, 269; colorimetrische Bestimmung in Lösungen 109; spektralanalytische Bestimmung, in Stählen 353; in Eisen 356; mikroelektrolytische Bestimmung 422; Mikrobestimmung in bleifreien Substanzen 358. — Bestimmung und Trennung von Aluminium in arzneilichen Zubereitungen 379. — Trennung, von Cadmium und Zink 118; elektrolytische Trennung von Silber 268.
Kupfererze, sulfidische, Sonderlösungsmittel für Kupferoxyd 119.
Kupfergrenzen, Bestimmung nach der britischen Pharmacopöe 380.
Kupferoxyd in sulfidischen Kupfererzen, Sonderlösungsmittel 119.
Kupfersalzlösungen, Bestimmung des Säuregehaltes 96.
Kupfersteine, Bestimmung von Kupfer 119.

Lactose, Bestimmung in Lebensmitteln 447.
Lanthan, potentiometrische Bestimmung als Oxalat 19.
Lebensmittel, Bestimmung von Lactose 447.
Leder, Bestimmung von Stickstoff 371.
Legierungen, Bestimmung, von Blei 359; von Zinn 359.
Leichtmetalle, Spektralanalyse in der Stickstoffatmosphäre 34.
Leim, Prüfung mittels der Viscositätsmessung 126.
Leinöl, Bestimmung des Gehaltes in Lithopone 64.
Leitfähigkeit, Bestimmung in hochverdünnten Elektrolytlösungen 191.
Leitungswasser, Bestimmung kleiner Mengen Blei 70; Mikrobestimmung kleiner Chlormengen 60.
Lichtquellen, Temperaturmessung 198.
Lignin, Bestimmung, in Pflanzensubstanzen 209; nach der Schwefelsäuremethode 207; Kohlenhydrate als Fehlerquelle 208; Mikrobestimmung 78.
Liquor, Mikrobestimmung, von Kalium 147; von Chlorid 157; von Procain (Novocain) 239.
Lithopone, Analyse 64.
Löslichkeit schwer löslicher Elektrolyte 420.
Lösungen, Mikrobestimmung kleiner Chlormengen 60.
Lötmetall, Bestimmung von Blei 359.
Luft, Bestimmung, von Schwefelwasserstoff 1; kleiner Mengen Quecksilber 438; in Flaschenbier 362.
Luminal, farbige Krystallfällung 237.
Lupinen, bitterstoff-freie, Nachweis 376.

Machorkatabak, Bestimmung von Nicotin 213.
Magnesium, Mikronachweis in Pflanzengeweben und Pflanzenzellen 76. — Bestimmung, im Blut 141; in Gewebe und Harn 143; Mikrobestimmung in Silicaten 441. — Trennung, von Barium, Strontium und Calcium in der qualitativen Analyse 111; von Kalium und Natrium mit „Triton B“ 183. — Metallisches, Bestimmung von Nitritstickstoff 275.
Magnesiumlegierungen, visuelle und elektrometrische Titration von Aluminium 117.
Malz, Nachweis von Pektin 362.
Mangan, Bestimmung 433; neben Chrom in derselben Einwage 432; in Manganstählen und Ferromangan 114; in Silicatgesteinen 174; in Mangan- und Eisenmanganerzen 432; spektralanalytische Bestimmung in Stählen 352; Mikrobestimmung, in Stählen 62; in Silicaten 441.
Manganstähle, Bestimmung von Mangan 114.
Mangansulfat, Schnellbestimmung von Schwefel 171, 173.
Manometer 345.
Marzipan, Nachweis und Bestimmung von Glycerin 450.
Meerwasser, colorimetrische Bestimmung von Phosphat 81.
Mennige, Mikronachweis 297.
Mercuricyanid, schneller Nachweis von Quecksilber 300.
Metalle, elektrolytische Abscheidung aus pharmazeutischen Chemikalien 377.
Methylglyoxal, Bestimmung kleiner Mengen in ozonisiertem Kautschuk 51.
Micellengröße, Bestimmung mit Hilfe der Filmquellung 295.
Mikrodestillation flüchtiger Stoffe, quantitativ bei Minderdruck 119, 122.
Mikro-Elektrolyse 421. — Nachweis kleiner Arsenmengen 423. — Bestimmung, von Kupfer 422; von Gold 423.
Mikromanometer 345, 346.
Mikro-Photographie (S. Oehlinger) 32 [L].
Milch, Nachweis, der Erhitzung 54; von Eiter 56; der Verfälschung durch Bananensaft 57. — Bestimmung, des Casein- und Albumingehaltes 54; von Chlor 55; von Butterfett 55; von Ammoniak 57; von Phosphorlipoiden 56. — Phosphataseprobe 54, 55. — Milchzucker-Keimzahlbestimmung mittels des Plattenverfahrens 55. — Beurteilung mittels der Methylenblau-Reduktionsprobe 56. — Berechnung, der Trockenmasse aus dem spezifischen Gewicht 56; des Eiweißgehaltes aus der Stickstoffbestimmung 56. — Gezuckerte, kondensierte, Bestimmung der Haltbarkeit 57. — Unterscheidung von Ziegenmilch und Kuhmilch 57. —

Neutralisierte, Nachweis 57. — Alkalisierte, Bestimmung der Refraktion 55.
Milchfett, Bestimmung 55.
Milchprodukte, Bestimmung und Vorkommen von Phosphorlipoiden 56.
Mineralfarben, Mikronachweis, von gelben Farben 296; von roten, braunen und schwarzen Farben 297.
Mineralien, Nachweis in Mischfuttern 369, 370; Mikronachweis, von Gallium neben anderen Metallen 439, 440; von Silicium auf der Lagerstätte 440. — Bestimmung von Indium 41.
Mineralöle, Untersuchung 225. — Ölprüfer zur Bestimmung der Selbstentzündlichkeit 225. — Analyse der Abfallsäuren von der Mineralölraffination 226, 227. — Bestimmung der absoluten Farbwerte 228.
Mineralphosphate, in Wagnerschem Reagens unlösliche, Bestimmung der Phosphorsäure 457.
Mischfutter, Untersuchung 369, 370.
Molekulargewicht, Bestimmung von Proteinen 194; Mikrobestimmung, durch Dampfdruckmessung 194; in Exalton (Cyclopentadecanon) 195.
Molekularzentrifuge, Leichtmetallrotoren 418.
Molybdän, spektralanalytische Bestimmung in Eisen 356. — Atomgewicht 343.
Monosaccharide, Bestimmung im Tabak 219.
Morphin, nephelometrische Bestimmung mit Vanadinmolybdänsäure 241; im Harn 254.
Muschelschalenschrot, Nachweis in Mischfuttern 369, 370.
Muskel, Mikrobestimmung von Ferrocyanid 159.
Mutterkorn, Nachweis in Mehl und Mischfutter 369, 371.

Nährmittel, Bestimmung von Stickstoff 371.
Nahrungsmittel, Nachweis von Teerfarbstoffen 447. — Pigmentreiche pflanzliche, Bestimmung des „verfügbaren" Eisens 138.
Narkosechloroform, Bestimmung von Alkohol 378.
Natriumhydroxyd, coulometrische Bestimmung 395.
Natriumoxalat, potentiometrische Bestimmung mit Silbernitrat 22.
Natriumsilicofluorid, Bestimmung in Bariumsulicofluorid 236.
Neapelgelb, Mikronachweis 297.
Nickel, Nachweis mit Phenazoxin 112. — Bestimmung, neben Kobalt 430; in Stahl 431; in Schwarzmetallen 431; in nickelhaltigen Edelstählen 432; in Erzen 432; indirekte Bestimmung 431; spektralanalytische Bestimmung, in Stählen 353; in Eisen 354, 356. — Metallisches, Bestimmung von Kobalt 425.
Nicotin, Bestimmung, im Tabakrauch 210, 223; im Machorkatabak 213; im Hauptstromrauch von Zigaretten 216; Mikrobestimmung in Tabaken von verschiedenem Nicotingehalt 213. — Fällungsempfindlichkeit mit verschiedenen Reagenzien 247, 249.
Nitrate, Bestimmung 205; neben Nitrit und organischen Stoffen 277; kleiner Mengen 275. — Reduktion 276.
Nitritstickstoff, Bestimmung in metallischem Magnesium 275.
Nitroglycerinlösungen, Wertbestimmung 380.
Nitrophoska, kalkhaltiges, Bestimmung der Phosphorsäure 458.
Noctal, farbige Krystallfällung 237.
Normallösungen des DAB VI, Herstellung 383.
Novocain, farbige Krystallfällung 237. — Siehe auch unter Procain.

Obstkonserven, gegrünte, Mikrobestimmung von Blei 284.
Ockergelb, Mikronachweis 297.
Öle, Gerät zur Messung des Wärmeleitvermögens 199.
Ölgehalt von Ölkuchen, Extraktionsdauer bei der Bestimmung 377.
Ölkuchen, Extraktionsdauer bei der Bestimmung des Ölgehaltes 377.
Ölprüfer zur Bestimmung der Selbstentzündlichkeit von Ölen 225.
Ölsamen, Bestimmung der Rohfaser 447.
Ölsardinen, Mikrobestimmung von Blei 284.
Omphazit, Mikroanalyse 441.
Organe, Spektralanalyse 35, 36.
Organische Flüssigkeiten, Mikrobestimmung des Siedepunkts 110.
Organische Reagenzien, Anwendung in der qualitativen Analyse 111.

Organische Stoffe, Bestimmung des Schwefelgehaltes 101; Mikrobestimmung, von Kohlenstoff und Wasserstoff 46; von aktivem Wasserstoff 47.
Organische Substanzen, Bestimmung, von Phosphat 129; von Chlorid 146; Mikrobestimmung von Chlor 75.
Organische Verbindungen, Alkali, Halogen, Schwefel und Arsen enthaltende, alkalimetrische Bestimmung der Metallkomponente 336.
Osmium, Atomgewicht 344.
Oxycellulose, Bestimmung 287.

Palladium, Nachweis mit Phenazoxin 112.
Panthesin, farbige Krystallfällung 237.
Papier, Bestimmung, des Säure- bzw. Alkaligrades 364; der Wasserfestigkeit 365. — Paraffiniertes, geteertes und gefirnistes, Untersuchung 369. — Gefärbtes, Fluorescenz 367. — Spezialpapier, p_H-Wert als Maß der Alterung 125.
Pektin, Nachweis in Vorderwürze, Gerste und Malz 362.
Pergamentpapier, Unterscheidung von seinen Imitationen 365.
Pernocton, farbige Krystallfällung 237.
Persipan, Nachweis und Bestimmung von Glycerin 450.
Persulfat, Bestimmung 205.
Pflanzenaschen, Bildung von Kaliumeugenolat-Krystallen bei der Untersuchung in Nelkenöl 79.
Pflanzenfasern, Bestimmung des Verunreinigungsgrades 126.
Pflanzengewebe, Mikronachweis von Magnesium 76. — Bestimmung der Säuren 229, 231; von Citronensäure 232, 233.
Pflanzenmaterial, Mikronachweis von Phenolen 79. — Mikrobestimmung, von Stickstoff 70; von Fluor 72; von Chlor 75.
Pflanzenphysiologie, Mikromethoden 70.
Pflanzenschutzmittel, Bestimmung des Gehaltes an Dinitrokresol 91.
Pflanzensubstanz, Bestimmung, von Eisen 124; von Lignin und Cellulose 209.
Pflanzenzellen, Mikronachweis von Magnesium 76.
Phanodorm, farbige Krystallfällung 237.
Pharmazeutische Chemikalien, elektrolytische Abscheidung von Metallen 377.
Pharmazeutische Präparate, Nachweis und Bestimmung von Blei 67.
Pharmazeutische Rohstoffe, Mikronachweis von Magnesium 76, 77.
Pharmazeutische Stoffe, farbige und gefärbte Krystallfällungen 237. — Untersuchung mit Röntgenstrahlen 299.
Pharmazie, Anwendung der chromatographischen Absorptionsanalyse 299.
Phenazinderivate, Mikrobestimmung des Molekulargewichts 195.
Phenazoxin (Phenyl-5-azo-o-oxychinolin), Anwendung zum Nachweis einiger Schwermetalle 112.
Phenol, Bestimmung von Spuren in Wasser 283.
Phenole, Mikronachweis in Pflanzenmaterial 79.
Phloroglucin, Mikroreaktion mit Echtrotsalz B 79, 80.
Phosphat, Bestimmung, volumetrisch 444; mit Triäthylolamin und Trennung von Arsenat 443; in trüben und gefärbten Wässern 281; in Knochen 460; colorimetrische Bestimmung, in trüben und kieselsäurereichen Wässern 81; kleiner Mengen 446; Halbmikrobestimmung 444.
Phosphataseprobe zum Nachweis der ungenügenden Erhitzung der Milch 54, 55.
Phosphatid, Bestimmung des Gehaltes in Kakaopulver und Kakaofett 361.
Phosphatsirupe, Bestimmung des Phosphors 131.
Phosphor, Bestimmung, in Phosphoröl 127, 128, 129; in Phosphorus solutus DAB VI 127; in Sirupen 131, 132. — Einfluß der Veraschungstemperatur bei der Bestimmung in Gras 456.
Phosphorgehalt, Bestimmung der allmählichen Verringerung in phosphorhaltigen Pillen 128.
Phosphorlipoide, Bestimmung in Milch und Milchprodukten 56.
Phosphoröl, Bestimmung des Phosphors 127, 128, 129.
Phosphorsäure, Nachweis in Kodeinphosphat 461. — Titration 135; Bestimmung, in Superphosphaten 457; in in Wagnerschem Reagens löslichen Mineralphosphaten 457;

in kalkhaltigem Nitrophoska 458; alkalimetrisch 459. — Citronensäurelösliche, Bestimmung in Carbonatböden 458. — Citratunlösliche, Bestimmung 458. — Organisch gebundene, Bestimmung in Phytin und in Arzneimischungen 129.
Phosphorsäureester, Nachweis in Apiol 134.
Phosphorverbindungen, organische, Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 46.
Photometrie, visuelle Helligkeitsmessung 106. — Messung eines schmalen Lichtbüschels mittels einer Photozelle 107. — Photoelektrisches Gerät zur Spektrophotometrie im Ultraviolett 108. — Photometrische Titration mit Hilfe der Neonglimmlampe und der Kupferoxyd-Sperrschichtzelle 108.
Physik, Methode (H. Dingler) 186 [L].
Phytin, Bestimmung der organisch gebundenen Phosphorsäure 129.
Pillen, phosphorhaltige, Bestimmung der allmählichen Verringerung des Phosphorgehaltes 128.
Piperazin, farbige Krystallfällung 237.
Piperylen, Bestimmung 53.
Platinwiderstandsthermometer, Eichung beim Siedepunkt des Schwefels 196.
Polarographie 271.
Polysulfidschwefel, Bestimmung in Schwefelwässern 282.
Potentiometrie, Anwendung von Glaselektroden 187.
Präparate, pharmazeutische, Nachweis und Bestimmung von Blei 67.
Preßrückstände von ölhaltigen Samen, Bestimmung der Rohfaser 447.
Procain (Novocain), Nachweis neben Cocain 240. — Mikrobestimmung im Liquor 239.
Prominal, farbige Krystallfällung 237.
Protargol, Unterscheidung von Argyrol, Kollargol und Elektrargol 383.
Proteine, Bestimmung, des Molekulargewichts 194; der Verdaulichkeit in Blutmehl und fettreichem Fischmehl 374, 375.
Psicain, Unterscheidung von „Psicain neu" und Cocain 384.
Psicain neu, farbige Krystallfällung 237; Krystallreaktionen 384. — Unterscheidung von Psicain und Cocain 384.
Pyridin, gefärbte Krystallfällung 237.
Pyridinbasen, Bestimmung, im Tabakrauch 210; neben Ammoniak im Tabak und Tabakrauch 210.
Pyrogallol, Mikroreaktion mit Echtrotsalz B 79, 80.

Qualitative Analyse 111; Anwendung, organischer Reagenzien 111; der Ammoniumphosphatprobe 169.
Quecksilber, Nachweis mit Phenazoxin 112; schneller Nachweis in Mercuricyanid 300; Mikronachweis 436. — Bestimmung, mit Pyridin 437; mit Natriumsulfid 438; in Luft 438; in pharmazeutischen Chemikalien 377.
QuecksilberII-salze, dissoziierende, Bestimmung 437.
Quecksilber - Schwimmerventil für Hochvakuumarbeiten 347.

Radikale, Mikrobestimmung des Molekulargewichts 195.
Radium, Atomgewicht 345.
Rauch, Bestimmung der Zahl und der Größe der Teilchen 223.
Rauchwaren, Beurteilung der Stärke 214.
Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (J. A. Hedvall) 31 [L].
Realgar, Mikronachweis 298.
Reife von Viscoselösungen, Bestimmung 289.
Reinaluminium, Bestimmung, von Eisen, Silicium und Kupfer 118; von Kupfer 357.
Resorcin, Mikroreaktion mit Echtrotsalz B 79, 80.
Resorcinpaste, Bestimmung 303.
Rhodanidlösung, coulometrische Bestimmung des Titers 385.
Ricinusschrot, Bestimmung des Schalengehalts 377.
Röntgenstrahlen-Beugungsaufnahmmen, System zur Identifizierung krystalliner Stoffe 109.
Roggenschrot, Prüfung 369.
Rohfaser, Bestimmung in ölhaltigen Samen und deren Preßrückständen 447.
Rohstärkemilch, Ermittlung der Grädigkeit 450.
Rohzuckersäfte, Bestimmung der Asche 224.
Rosinen, Bestimmung des „verfügbaren" Eisens 138.

Rotenon, Bestimmung 234; in Derriswurzeln 234.
Roterde, Mikroanalyse 441.
Rübensäfte, Bestimmung der Asche 224.
Rückschlagventil für weite Vakuumleitungen 347.
Rutin, Isolierung aus Tabak 222.

Saccharin, Bestimmung in Bier 362.
Säuregehalt, Bestimmung in Lösungen des Kupfers und Eisens 96.
Säuregrad, Bestimmung in Papier 364.
Säuren, Bestimmung in Pflanzengeweben 229, 231.
Sahne, Bestimmung des Fettes 57.
Salicylaldoxim, Anwendung zur Fällung von Zink 179.
Salzsäure, coulometrische Bestimmung des Titers 323.
Samen, Mikronachweis von Magnesium 76, 77.
Sandoptal, farbige Krystallfällung 237.
Sauerstoff, Bestimmung des im Kupfer als Kupferoxydul vorhandenen 433.
Schädlingsbekämpfung 235.
Schalen, Bestimmung, in Sonnenblumenkernkuchen und Sonnenblumenkernschrot 376; in Ricinusschrot 377.
Schlämmkreide, Nachweis in Mischfuttern 369, 370.
Schmieröle, Nachweis von emulgiertem Wasser 63. — Untersuchung der Widerstandsfähigkeit 225.
Schokolade, refraktometrische Fettbestimmung 361.
Schwarzmetalle, Bestimmung von Nickel 431.
Schwefel, Bestimmung, in Stählen und Eisenlegierungen 7; in organischen Stoffen 101; in Erdölprodukten 228; Schnellbestimmung in anorganischen Substanzen 171. — Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren (A. Kurtenacker) 274 [L]. — Gesamtschwefel, Bestimmung in Celluloselösungen 291. — Kolloider Schwefel, Bestimmung in Schwefelwässern 282.
Schwefeleisen, Schnellbestimmung von Schwefel 171.
Schwefelkies, Schnellbestimmung von Schwefel 171.
Schwefelsäure, coulometrische Bestimmung des Titers 332.
Schwefelwässer, Bestimmung von Schwefel 282.
Schwefelwasserstoff, Gerät zur quantitativen Anzeige in Luft 1.
Seifen, Bestimmung des freien Alkalis 363.
Selen, Nachweis 113.
Serum, Spektralanalyse 35.
Siedepunkt, Mikrobestimmung 111; in organischen Flüssigkeiten 110.
Silber, Bestimmung, kleiner Mengen in Wasser 59; in pharmazeutischen Chemikalien 378; elektrolytisch aus Cyankaliumlösung 258; konduktometrische Bestimmung, kleiner Mengen 271; neben viel Blei 273; Mikrobestimmung 60; in Gold-Silber-Legierungen 61. — Elektrolytische Trennung von Kupfer 268.
Silicate, Mikrobestimmung von Eisen, Aluminium, Magnesium, Calcium, Titan und Mangan 441.
Silicatgesteine, Bestimmung von Mangan 174.
Silicium, Mikronachweis in Mineralien auf der Lagerstätte 440. — Bestimmung, in Aluminium und Aluminiumlegierungen 115; in Reinaluminium 118; in Gegenwart von Eisen und der Eisen-Begleiter 202.
Sirupe, Bestimmung des Phosphorgehaltes 131, 132.
Skopolamin, Nachweis bei Gegenwart von Phenol 381; farbige Krystallfällung 237.
Sonnenblumenkernkuchen, Bestimmung der Schalen 376.
Sonnenblumenkernschrot, Bestimmung der Schalen 376.
Soxhlet-Extraktionsgerät 419.
Spektralanalyse 32, 348; von Leichtmetallen in der Stickstoffatmosphäre 34. — Bestimmung von Mangan, Chrom, Kupfer, Kobalt, Nickel und Vanadium in Stählen 352. — Abreißbogen mit Hochfrequenzzündung 35. — Stufeneinteilung für die Bestimmung von Kupfer, Wismut und Silber in Blei 36. — Bogenspektroskopische Bestimmung von Indium 41. — Ausscheiden einzelner Spektrallinien aus Emissionsspektren 104. — Ultraviolette Lichtfilter 105. — Immersionsflüssigkeit mit hohem Brechungsindex 105. — Differenzrefraktometer 105. — Untersuchungen, im ultraroten Zwischengebiet 107; von

Gasen im photographischen Ultrarot 108. — Gerät zur Spektrophotometrie im Ultraviolett 108. — Verdampfung der Substanz auf trokkener Kohle 353.

Spektralphotometrie von Flüssigkeiten im Ultraviolett 106.

Spektropolarimeter für das entfernte Ultraviolett 108.

Spiritus russicus DAB VI, Prüfung 300.

Stähle, Bestimmung, von Schwefel 7; von Silicium 202; von Gasen 204; von Vanadin 204; kleiner Kupfermengen 357; von Kobalt 427; von Nickel 431; spektralanalytische Bestimmung von Mangan, Chrom, Kupfer, Kobalt, Nickel und Vanadin 352; Mikrobestimmung von Mangan 62. — Legierte, elektrolytische Bestimmung von Aluminium 266, 267.

Stärke, Bestimmung, der Viscosität 125; von Borax 126.

Stärkegehalt, Bestimmung in Kartoffeln 448, 450.

Stearin, Prüfung auf Paraffin und Fett 380.

Sterine, schwerlösliche, Mikrobestimmung des Molekulargewichts 195.

Stickstoff, Bestimmung, in Bier 363; in Nährmitteln, Futterstoffen, Leder usw. 371; Mikrobestimmung in Pflanzenmaterial 70; Halbmikrobestimmung 204. — Gesamtstickstoff, Bestimmung in Hefe 284.

Streukügelchen, homöopathische, Untersuchung 462.

Strontium, Trennung von Barium, Calcium und Magnesium in der qualitativen Analyse 111.

Strychnin, Mikroreaktion mit Phthalsäure 238; farbige Krystallfällung 237. — Fällungsempfindlichkeit mit verschiedenen Reagenzien 247, 249.

Stuckgips, Kohlensäuremesser zur Bestimmung des Kohlendioxyds bzw. des Calciumcarbonats 206.

Substanzen, bleifreie, Mikrobestimmung von Kupfer 358. — Stickstoffhaltige, rauchloser Aufschluß 276.

Sulfide, Bestimmung im Abwasser 281.

Sulfitablauge, Nachweis und Bestimmung 455.

Sulfitzellstoff-Erzeugung, Kontrollmethode für den Kochprozeß 288.

Superphosphate, Bestimmung der assimilierbaren Phosphorsäure 457.

Tabak, Bestimmung, des Ammoniaks neben Pyridinbasen 210; des Nicotins 210, 213, 223; der Kohlenhydrate 218; der Harze 220. — Menge der beim Rauchen auftretenden Stoffe 214. — Isolierung von Rutin 222. — Fermentierter, Qualitätsbeurteilung 221.

Tabakrauch, Bestimmung, des Ammoniaks neben Pyridinbasen 210; von Nicotin 210, 223; von Ammoniak, Pyridinbasen und Teer 210.

Tannine, Tüpfelreaktion 302.

Tauchfunken, Anwendung in der Spektroskopie 351.

Teer, Bestimmung im Tabakrauch 210.

Teerfarbstoffe, Nachweis in Nahrungsmitteln 447.

Temperaturänderungen, Mittel zum Anzeigen 197.

Temperaturmessung 195; von Gasen 197, 198; von Flüssigkeiten 197; von Lichtquellen 198.

Theophyllin, gefärbte Krystallfällung 237.

Thermometer, Anwendung gefärbter oder ungefärbter Flüssigkeiten 195. — Anorganische Flüssigkeitsgemische als Füllmittel 196. — Eichung von Platinwiderstandsthermometern 196. — Fluorescenzthermoskop 197.

Thorium, potentiometrische Bestimmung als Oxalat 19.

Tierisches Material, Mikrobestimmung von Fluor 72.

Titan, Mikrobestimmung in Silicaten 441.

Titriergefäß zur Titration gefärbter Lösungen 201.

Toluol, Bestimmung des Gehaltes in technischem Benzol 419.

Tonerdefabrikations-Rückstände, Bestimmung von Eisen 25.

Trinkwasser, Nachweis, von Abfallstoffen 280; von Ammoniak 280. — Bestimmung kleiner Silbermengen 59.

Triton B, Reagens zur Trennung des Magnesiums von Kalium und Natrium 183.

Trockenmasse von Milch, Berechnung aus dem spezifischen Gewicht 56.

Trockensubstanz, Bestimmung in Kartoffeln 448.
Trübungsmessung in Würze und Bier 363.

Ultrafiltration 421.
Urin, Bestimmung kleiner Mengen Blei 70.

Vakuumarbeiten, Quecksilber-Schwimmerventil 347. — Rückschlagventil 347. — Quecksilberverschluß 348.
Vakuumdestillation, Druckregelung 348.
Vanadin, Mikronachweis 113. — Bestimmung, als Barium-, Silber- oder Bleivanadat 205; in Hochleistungsstählen 204; spektralanalytisch in Stählen 353.
Veronal, farbige Krystallfällung 237.
Verreibungen, homöopathische, Identitätsnachweis 464.
Verzinnungen, Bestimmung von Blei 359.
Vioformgaze, Wertbestimmung 462.
Viscoselösungen, Bestimmung, der Reife 289; von Xanthatalkali, Xanthatschwefel und Gesamtschwefel 291; des Salzpunktes 292; der Viscosität 294. — Potentiometrische Analyse während des Reifens 292.
Vitamin C, Bestimmung in Kartoffeln 450. — Jährliche Schwankungen des Gehaltes verschiedener Gemüsearten 451.
Volumengewicht von Gasen, Bestimmung 195.
Vorderwürze, Nachweis von Pektin 362.

Wärmekapazität, Messung bei höherer Temperatur 201.
Wärmeleitvermögen von Ölen, Gerät zur Messung 199.
Wasser, Untersuchung 59. — Nachweis, von emulgiertem in Schmierölen 63; von Fluoriden 281; von Chlor 282. — Bestimmung, kleiner Silbermengen 59; der Härte 279; von kolloider Kieselsäure 281; der Angriffslust 278, 279; von Blei 282; von Phenolspuren 283; von Kolloidstoffen 420; laufende Bestimmung kleiner Mengen 305; Mikrobestimmung von Chlor 60. — Trübes und kieselsäurereiches, colorimetrische Bestimmung von Phosphat 81. — Trübes und gefärbtes, Bestimmung von Phosphaten 281.
Wasserfestigkeit von Papier, Bestimmung 365, 366.
Wasserlöslichkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe, Bestimmung mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie 419.
Wasserstoff, Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 46. — Atomgewicht 343. — Aktiver, Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 47.
Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Anwendung als Maß der Alterung von Spezialpapieren 125.
Wein, Bestimmung von Eisen 124.
Weinsäure, gefärbte Krystallfällung 237.
Weißblech, optische Untersuchung der Oberfläche 453.
Werkstoffe, metallische, Korrosionstabellen (F. Ritter) 58 [L].
Wismut, Bestimmung, in organischen Wismutsalzen 378; elektrolytisch in antimon- und zinnhaltigen Bleilegierungen 268, 269; konduktometrische Bestimmung kleiner Mengen 271; Bestimmung und Trennung mit Hilfe von Thionalid 161, 165.
Wismutverbindungen, organische, Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 46.
Wolfram, Atomgewicht 344.
Wollfett, wasserfreies, Untersuchung 301.
Wuchsstoff B, Bestimmung 127.
Würze, Trübungsmessung 363.

Xanthatalkali, Bestimmung in Celluloselösungen 291.
Xanthatschwefel, Bestimmung in Celluloselösungen 291.
Xanthogenat, Löslichkeit 288.
Xylol, Bestimmung des Gehaltes in technischem Benzol 419.

Yohimbin, Mikroreaktionen 238.

Zahnschmelz, Mikrobestimmung von Fluor 158.

Zeitungspapier, Prüfung der Druckqualität 367.
Zentrifugalfiltrationsrohr 417.
Ziegenmilch, Nachweis in Kuhmilch 57.
Zigaretten, Nicotingehalt des Hauptstromrauches 216.
Zink, Fällung als Zink-Salicylaldoxim 179. — Trennung von Kupfer und Cadmium 118.
Zinkblende, Mikronachweis von Gallium neben anderen Metallen 439, 440.
Zinkgelb, Mikronachweis 296.
Zinksulfid, Bestimmung des Gehaltes in Lithopone 65.
Zinn, Bestimmung, in Cassiteriten 205; in Legierungen 359. — Metallisches, Bestimmung von Indium 43.
Zinnober, Mikronachweis 298.
Zinnverbindungen, organische, Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 46.
Zuckerrohr, Mikronachweis von Magnesium 76, 77.

3 8198 313 602 987
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO